ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



41. BAND HEFT 1 SEPTEMBER 1938

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

L. Küchler, Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen V. Schalldispersionsmessungen an CO_2, CO_2-He, CO_2-H_2 und N_2O-He zwischen 20° und 400° C. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 8. 38.)

A. Eucken und *E. Schröder*, Calorische Tieftemperaturmessungen an einigen Fluoriden. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 17. 8. 38.)

G. M. Schwab und *H. Nakamura*, Äthylhydrierung an Nickel-Molybdän-Kontakten. (Eingegangen am 15. 8. 38.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Kristallstruktur und Molekülbau des Tricyanbrommethyls.

Von

Walter Fensch und **Gustav Wagner.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 7. 38.)

Bromtricyanmethyl wurde nach BIRCKENBACH und HUTTER[1]) dargestellt. Vermeßbare Einkristalle konnten nur durch Sublimation erhalten werden. Die röntgenographische Vermessung nach der Drehkristallmethode ergab eine einfach primitive rhombische Elementarzelle mit den Kantenlängen:

$$J_{100} = 6{\cdot}05\ \text{Å},\quad J_{010} = 11{\cdot}33\ \text{Å},\quad J_{001} = 17{\cdot}17\ \text{Å},$$

die acht Moleküle enthält (Dichte = 1·8 Mol.-Gew. = 169·94). Als Raumgruppe wurde V_h^{11} festgestellt, die LAUE-Aufnahme ergab die Symmetrie V_h. Die Lage der acht Br-Atome im Gitter wurde bestimmt; sie liegen in allgemeiner Lage mit den Parametern $x = 0{\cdot}197$, $y = 0{\cdot}229$, $z = 0{\cdot}181$. Der Rest $C(CN)_3$ hat mit großer Wahrscheinlichkeit die Symmetrie C_s. Auf Grund dieser Ergebnisse wird ein Strukturvorschlag für die Verbindung $Br \cdot C(CN)_3$ gemacht und diskutiert.

Einleitung.

Über den Zusammenhang zwischen der „Formelsymmetrie" eines organischen Moleküls und ihren Einfluß auf den Aufbau eines Kristalls aus der Verbindung ist noch wenig bekannt[2]). In der vorliegenden Arbeit sollte daher versucht werden, einen organischen Körper möglichst leicht zu überschauender Symmetrie herzustellen und experimentell zu prüfen, in welcher Form er in einen Kristall eingebaut wird und ob und wieweit seine Eigensymmetrie das Baugesetz für den Kristall abgibt.

Als besonders geeignetes Beispiel für den skizzierten Zweck dachten wir an die Verbindung $C(CN)_4$, ein zentrales C-Atom mit vier gleichen Gruppen höchstwahrscheinlich dreizähliger Symmetrie. Wie verschiedenen Autoren[1]) vor uns gelang die Darstellung des Tetracyanmethans nicht, trotzdem sie auf den verschiedensten Wegen

[1]) Vgl. A. HANTSCH und G. OSWALD, Über Cyanoform. Ber. dtsch. chem. Ges. **32** (1899) 641. L. BIRCKENBACH und K. HUTTER, Über das Pseudohalogen Tricyanmethyl und das Mischhalogen $BrC(CN)_3$. Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 153.

[2]) Man findet die gesamte Literatur über diese Frage in der zusammenfassenden Darstellung von F. RICHTER, Chem. Rev. **10** (1932) 409.

versucht wurde. Um die angeführten Symmetriebedingungen wenigstens angenähert zu realisieren, wurden die beiden Verbindungen $BrC(CN)_3$ und $CH_3C(CN)_3$ untersucht.

Die an Bromtricyanmethyl gefundenen Ergebnisse werden hier mitgeteilt.

Experimenteller Teil.

Darstellung und Reinigung des $BrC(CN)_3$; Gewinnung von Einkristallen.

Wir gewannen die Verbindung $BrC(CN)_3$, die zum ersten Male von L. Birckenbach und K. Hutter[1]) dargestellt wurde, nach der von den beiden Autoren angegebenen Methode. Als praktisch erwies sich, die Lösung des $BrC(CN)_3$ über ein engporiges Glasfilter unter Luftabschluß in ein Sublimationskölbchen zu filtrieren; darauf wurde das Lösungsmittel (Äther) sofort im Vakuum ohne Erwärmen abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde das Bromtricyanmethyl durch Sublimation bei höchstens 40° C in reiner Form gewonnen. Die dabei erhaltenen Kriställchen von etwa 2 mm Kantenlänge zeigten im wesentlichen zwei Trachten: lange Nadeln und dünne Plättchen. Versuche, aus Lösungen gut ausgebildete Einkristalle zu erhalten, schlugen fehl, jedoch ließen sich diese bei sehr langsamer Sublimation (Sublimationsdauer für 3 g etwa 12 Stunden) gewinnen. Die frisch sublimierten Kristalle sind völlig farblos und weisen gut ausgebildete und gut reflektierende Begrenzungsflächen auf; im polarisierten Licht zeigen sie gerade Auslöschung. Schon nach Verlauf $^1/_2$ Stunde werden die Flächen jedoch matt und zeigen unter dem Mikroskop tiefe Ätzfiguren. Nach etwa 1 Stunde sind die Kristalle bereits gelb gefärbt und zersetzen sich rasch.

Die Dichte ließ sich nach der Schwebemethode[2]) in Rohrbachscher Lösung nur angenähert zu 1·8 bestimmen.

Ein piezoelektrischer Effekt war nicht nachweisbar; die Empfindlichkeit der Meßanordnung[3]) reichte zur Messung der äußerst schwachen Piezoelektrizität der Anthranilsäure[4]) aus.

---

[1]) L. Birckenbach und K. Hutter, loc. cit. (s. S. 1, Fußnote 1). [2]) I. W. Retgers, Z. physik. Chem. **3** (1889) 497 bis 561. [3]) Die Apparatur wurde von Brand in Anlehnung an Giebe und Scheibe (Z. Physik **33** (1925) 760) gebaut und ist in dessen Dissertation (Würzburg 1936/37) beschrieben. [4]) A. Hettich und Steinmetz, Z. Physik **76** 688 bis 706.

Röntgenaufnahmen und ihre Vermessung.

Der hohe Dampfdruck und die außerordentliche Empfindlichkeit der Kristalle an der Luft zwang dazu, sie zur Röntgenaufnahme in dünnwandige Röhrchen aus *Li*-Glas einzuschmelzen. Die Justierung der Kristalle am Reflexionsgoniometer ist bei raschem Arbeiten möglich. Infolge der Absorption durch die Glaswand mußte eine wesentliche Erhöhung der Belichtungszeit, verbunden mit starker Schleierschwärzung, in Kauf genommen werden. Dabei zersetzten sich häufig die Kristalle schon während der Aufnahmen, da sie auch im Glas eingeschmolzen nicht immer haltbar waren.

Eine genaue Vermessung der Kristalle am Reflexionsgoniometer war nicht möglich, da die Kristallflächen zu rasch matt werden; die Vermessung mußte also am Röntgengoniometer erfolgen.

Vermessung der Identitätsperioden.

Drehkristallaufnahmen, um drei aufeinander senkrechte Richtungen hergestellt, ergaben die rhombische Elementarzelle mit den Kanten:

$$J_{100} = 6{\cdot}05\,\text{Å};\; J_{010} = 11{\cdot}33\,\text{Å};\; J_{001} = 17{\cdot}17\,\text{Å};$$

$$a : b : c = 0{\cdot}534 : 1 : 1{\cdot}513.$$

Eine Reihe von Versuchen, durch Drehaufnahmen um andere Richtungen als die oben angeführten kürzere Identitätsperioden zu finden, hatte keinen Erfolg.

Feststellung der Symmetrie durch LAUE-Aufnahmen.

Zur Feststellung des Kristallsystems wurden zwei LAUE-Aufnahmen von einem plättchenförmig ausgebildeten Kristall hergestellt, die eine mit dem Primärstrahl senkrecht zur Plättchenebene (Durchstrahlungsrichtung [001]), die andere um 90° gedreht (Primärstrahl ∥ [010]). Beide Aufnahmen zeigen zwei aufeinander senkrecht stehende Symmetrieebenen; die Röntgensymmetrie ist also V_h. Die Kristalle sind demnach rhombisch, wie dies schon BIRCKENBACH und HUTTER[1]) aus der Habitusbetrachtung schlossen.

Goniometeraufnahmen.

Um eine Übersicht über möglichst zahlreiche reflektierende Netzebenen als Grundlage der Raumgruppenbestimmung und die

[1]) BIRCKENBACH und HUTTER, loc. cit. (s. S. 1, Fußnote 1).

sich daran schließende engere Strukturermittlung zu bekommen, wurde eine Reihe von Aufnahmen mit dem WEISSENBERG-Goniometer gemacht, vermessen und indiziert. Die schon erwähnten, in der Empfindlichkeit der Substanz begründeten Schwierigkeiten machten sich naturgemäß bei den Goniometeraufnahmen besonders bemerkbar, denn diese Aufnahmen erforderten bei hoher Belastung der Röntgenröhren[1]) Belichtungszeiten bis zu 11 Stunden. Die Strahlung [Cu-K_{α}] wurde durch die Ni-Folie gefiltert.

Die Vermessung der Goniometeraufnahmen erfolgte auf einem einfachen integrierenden Photometer, dessen Konstruktionseinzelheiten bei A. BRAND[2]) beschrieben sind. Nach Einstellung eines etwa 15fach vergrößerten Abbildes eines Interferenzfleckes auf ein Fadenkreuz können für jeden Fleck die beiden Koordinaten η und ξ mittels Nonien auf 0·1 mm abgelesen werden. Läßt man dann das vergrößerte Bild auf eine Photozelle fallen, so ergibt der Vergleich mit der Schleierschwärzung unter gleichen Bedingungen die Gesamtintensität des Reflexes. Auf diese Weise wurden die für die Parameterbestimmung wichtigsten Intensitäten gemessen, die übrigen geschätzt und in eine willkürliche zehnstufige Intensitätsskala eingereiht.

Vermessung der Goniometeraufnahmen.

Trotz der oben skizzierten Schwierigkeiten, die durch die Zersetzlichkeit des $BrC(CN)_3$ bedingt waren, ließen sich doch recht gut vermeßbare WEISSENBERG-Goniometeraufnahmen erzielen. Die Vermessung und Indizierung einer Äquatoraufnahme, um [010] gedreht, zeigt Tabelle 1.

In gleicher Weise wurden vermessen:

Diagramme um [100] Äquator und erste Schichtlinie
[001] Äquator.

Eine Übersicht über sämtliche beobachteten Reflexe zeigt die Tabelle 2. Es bedeuten „g" bzw. „u" gerad- bzw. ungeradzahlige Indices.

[1]) Es wurde eine Elektronenröhre nach H. OTT (Physik. Z. **27** (1926) 598) mit Strichfocuskathode benutzt. [2]) A. BRAND, loc. cit. (s. S. 2, Fußnote 3).

Tabelle 1. Drehachse: b-Achse [0 1 0]. Äquator.

Int. gesch.	η mm	ξ mm	ϑ_0	$\sin^2\vartheta\cdot10^4$ beob.	$\sin^2\vartheta\cdot10^4$ ber.	$h\,k\,l$
10	11·5	17·8	14·69	643	643	2 0 0
0·5	27·5	36·9	30·45	257	257	4 0 0
10	91·9	6·1	5·03	77	76	0 0 2
8	97·1	12·3	10·15	310	305	0 0 4
10	102·5	18·5	15·26	692	687	0 0 6
8	108·0	24·9	20·54	1232	1221	0 0 8
2	113·5	31·5	25·99	1919	1908	0 0 10
1	119·5	38·5	31·77	2772	2747	0 0 12
3	125·8	45·8	37·79	3760	3739	0 0 14
0·5	132·6	53·8	44·39	4893	4884	0 0 16
0·3	139·5	62·9	51·90	6192	6182	0 0 18
10	40·5	10·9	8·99	244	237	1 0 2
8	31·6	18·9	15·59	722	719	2 0 2
5	32·2	27·8	22·94	1520	1523	3 0 2
1	63·9	15·3	12·62	476	466	1 0 4
2	49·7	21·8	17·99	954	948	2 0 4
3	46·8	30·0	24·75	1752	1752	3 0 4
0·3	54·0	49·8	41·09	4319	4324	5 0 4
9	64·9	25·9	21·37	1328	1330	2 0 6
0·3	59·6	42·2	34·82	3260	3259	4 0 6
2	77·1	31·0	25·58	1864	1864	2 0 8
0·3	71·0	37·7	31·10	2668	2668	3 0 8
0·3	81·8	42·9	35·40	3355	3555	3 0 10
0·3	106·5	39·5	32·60	2903	2908	1 0 12
0·3	98·5	43·2	35·65	3397	3391	2 0 12
0·3	92·4	48·9	40·35	4192	4194	3 0 12
0·3	108·0	50·3	41·50	4390	4382	2 0 14
0·3	129·5	64·0	52·80	6344	6343	1 0 18
0·3	14·95	64·0	52·80	6344	6343	1 0 18
1	133·8	39·5	32·60	2903	2908	1 0 12
1	135·5	15·3	12·62	476	466	1 0 4
10	151·2	10·9	8·99	244	237	1 0 2
8	173·5	18·9	15·59	722	719	2 0 2
3	160·3	21·8	17·99	954	948	2 0 4
9	152·3	25·9	21·37	1328	1330	2 0 6
2	148·9	31·0	25·58	1864	1864	2 0 8
0·3	149·0	43·2	35·65	3397	3391	2 0 12
0·3	151·9	50·3	41·50	4390	4382	2 0 14
3	176·8	30·0	24·75	1752	1752	3 0 4
0·3	169·3	33·4	27·55	2139	2134	3 0 6
0·3	165·5	37·7	31·10	2668	2668	3 0 8
0·3	164·0	42·9	35·40	3355	3355	3 0 10
0·3	163·8	48·9	40·35	4192	4199	3 0 12
5	6·7	27·8	22·94	1520	1523	3 0 2
0·3	22·5	49·8	41·09	4319	4324	5 0 4

Tabelle 2. Statistik der reflektierenden Netzebenen.

$h00$		$0k0$		$00l$		$0kl$				$h0l$	
$u00$	$g00$	$0u0$	$0g0$	$00u$	$00g$	$0uu$	$0ug$	$0gu$	$0gg$	$u0u$	$u0g$
	2 0 0		0 2 0		0 0 2			0 2 1	0 2 2		1 0 4
	4 0 0		0 4 0		0 0 4			0 2 3	0 2 4		1 0 2
			0 6 0		0 0 6			0 2 7	0 2 6		1 0 12
			0 8 0		0 0 8			0 4 1	0 2 8		1 0 18
			0 10 0		0 0 10			0 4 3	0 2 12		3 0 2
					0 0 12			0 4 5	0 2 14		3 0 4
					0 0 14			0 4 7	0 2 16		3 0 8
					0 0 16			0 4 13	0 4 2		3 0 10
					0 0 18			0 6 1	0 4 6		3 0 12
								0 6 5	0 4 8		5 0 4
								0 6 7	0 4 12		
								0 6 15	0 4 14		
								0 8 1	0 6 2		
								0 8 5	0 6 4		
								0 8 7	0 6 6		
								0 8 11	0 6 8		
								0 8 13	0 6 14		
								0 10 1	0 8 2		
								0 10 5	0 8 6		
								0 10 7	0 8 8		
								0 12 1	0 8 14		
								0 12 5			
								0 12 7			

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$h0l$		$hk0$				hkl							
$g0u$	$g0g$	$uu0$	$ug0$	$gu0$	$gg0$	uuu	uug	ugu	ugg	ggg	ggu	gug	g
	2 0 2			2 1 0	2 2 0	1 1 1	1 1 2	1 2 1	1 2 2	2 14 4	2 4 1		
	2 0 4			2 3 0	2 4 0	1 1 5	1 1 4	1 2 3	1 2 4	2 12 4			
	2 0 6			2 5 0	2 6 0	1 5 1	1 1 6	1 2 5	1 2 6	4 10 4			
	2 0 8			2 7 0	2 8 0	1 5 3	1 1 8	1 2 9	1 2 10	6 6 4			
	2 0 12			2 9 0	2 10 0	1 5 5	1 1 10	1 4 1	1 2 12				
	2 0 14			4 9 0	6 4 0	1 5 7	1 1 12	1 4 3	1 4 4				
	4 0 6			4 7 0	6 2 0	1 5 9	1 1 16	1 4 5	1 4 6				
	10 0 8			4 5 0	4 2 0	1 5 11	1 3 2	1 6 1	1 4 10				
				4 3 0	4 4 0	1 7 1	1 3 4	1 6 2	1 6 2				
				4 1 0		1 7 3	1 3 6	1 8 3	1 6 4				
				6 5 0		1 7 5	1 3 8	1 8 5	1 8 2				
				6 3 0		1 7 9	1 3 10		1 8 4				
				6 1 0		1 7 11	1 3 12						
						1 9 1	1 5 2						
						1 9 3	1 5 4						
						1 9 5	1 5 6						
						1 9 9	1 5 8						
						1 9 11	1 5 10						
						1 11 3	1 5 12						
						1 11 5	1 7 2						
						1 3 3	1 7 4						
						1 3 5	1 7 6						
						1 3 9	1 7 10						
						1 3 11	1 7 12						
							1 9 2						
							1 9 4						
							1 9 10						

Die Auswertung der Messungen.

Molekülzahl in der Elementarzelle.

Die von den oben angegebenen Identitätsperioden umschlossene rhombische Zelle hat das Volumen:

$$v = a \cdot b \cdot c = 1227 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

und enthält

$$n \approx 7{\cdot}9 = 8 \text{ Moleküle.}$$

Mit Hilfe von $n = 8$ berechnet sich die genaue Dichte von $BrC(CN)_3$ zu:

$$s = \frac{M \cdot n}{V \cdot N_L} = \frac{169{\cdot}94 \cdot 8}{6{\cdot}06 \cdot 1227 \cdot 10^{-1}} = 1{\cdot}82_8 .$$

Kristallklasse.

Die Laue-Aufnahmen können zur Bestimmung der Kristallklasse nicht herangezogen werden, da die Laue-Symmetrie der drei Klassen des rhombischen Systems V, C_{2v} und V_h gleich, nämlich V_h ist. Das festgestellte Fehlen der Piezoelektrizität schließt V und C_{2v} aus und ist nur mit V_h verträglich.

Raumgruppendiskussion.

Von den 28 Gruppen der Klasse V_h lassen sich V_h^{23} und V_h^{24} ausschließen, da sie eine allseitig flächenzentrierte Basisgruppe besitzen. Eine Drehkristallaufnahme um [110] ergab:

$$J_{100} = 13{\cdot}05 \text{ Å},$$

$$\sqrt{J_{100}^2 + J_{010}^2} = 12{\cdot}8 .$$

Eine Zentrierung der Fläche 001 und damit gleichzeitig eine allseitige Flächenzentrierung scheidet also aus. Eine Einstellung der Raumdiagonale als Drehachse, um die etwaige Raumzentrierung festzustellen, war leider nicht sicher möglich.

Da dem negativen Ausfall des piezoelektrischen Versuches keine absolut strenge Beweiskraft zugemessen zu werden braucht, wurde die folgende Diskussion auf sämtliche Raumgruppen ausgedehnt, mit Ausnahme eben der allseitig flächenzentrierten, denen in den beiden restlichen Kristallklassen C_{2v} und V noch die Gruppen C_{2v}^{18}, C_{2v}^{19} und V^7 angehören.

Bei der Betrachtung der verschiedenen Auslöschungskriterien[1]) tritt beim rhombischen System eine unangenehme Erschwerung

[1]) R. W. G. Wyckhoff, Z. Kristallogr. **61** (1925) 439. H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Handbuch d. angew. Phys.-Chem., Bd. XIV. Leipzig 1926. S. 387 bis 389. P. Niggli, Geometrische Kristallogr. des Diskontinuums. Leipzig 1919. Tabelle 12, S. 493. Z. Kristallogr. **68** (1928) 288.

dadurch auf, daß keine der drei Achsen vor der anderen irgendwie ausgezeichnet ist; die „Aufstellung" eines rhombischen Kristalls ist daher völlig willkürlich. Es sind deshalb bei der Diskussion alle sechs möglichen Permutationen von $h\,k\,l$, nämlich $h\,k\,l$; $k\,l\,h$; $l\,h\,k$; $h\,l\,k$; $l\,k\,h$; $k\,h\,l$ zu berücksichtigen. Da dieser Notwendigkeit die Auslöschungstabellen von K. HERRMANN[1]) als einzige in klarer übersichtlicher Form Rechnung tragen, wurden sie bevorzugt benutzt.

Beim Vergleich unserer Netzebenenstatistik (Tabelle 2) mit den HERRMANNschen Tabellen zeigte sich die beste Übereinstimmung bei der Permutation 4, die $h\,k\,l$ zu $h\,l\,k$ werden läßt. Die Indices bei HERRRMANN sind also in dem Sinne $h\,k\,l \rightarrow h\,l\,k$ umgeschrieben zu denken.

Der Ausschluß aller Raumgruppen, die Reflexe verbieten, die experimentell festgestellt wurden, kann streng erfolgen und läßt noch:

$$C_{2v}^1 \quad C_{2v}^2 \quad C_{2v}^5 \quad V^1 \quad V^2 \quad V^3 \quad V^4 \quad V_h^1 \quad V_h^{11} \text{ und } V_h^{15},$$

als möglich übrig. Von diesen sind alle mit Ausnahme von V_h^{11} und V_h^{15} unwahrscheinlich, weil sie eine größere Anzahl von Reflexen erwarten lassen, die nicht beobachtet werden konnten.

Die Möglichkeiten, in diesen beiden Gruppen acht Moleküle $BrC(CN)_3$ unterzubringen, werden in folgendem diskutiert und ergaben mit großer Wahrscheinlichkeit V_h^{11} als die vorliegende Raumgruppe.

1. V_h^{15}.

Diese Gruppe besitzt folgende Punktlagen:

a) Ohne Freiheitsgrad zwei vierzählige mit der Eigensymmetrie (E.S.) C_i.

b) Mit drei Freiheitsgraden eine achtzählige Lage mit E.S. C_1.

Es soll zunächst versucht werden, die acht *Br*-Atome in diesen Lagen unterzubringen. Die Betrachtung dieser allein ist möglich, wenn man die Diskussion auf die Intensitäten der Reflexe höherer Ordnung beschränkt, weil zu diesen praktisch nur die schweren *Br*-Atome beitragen.

Die Möglichkeit a), d. h. beide Lagen ohne Freiheitsgrad mit zwei Gruppen von je vier symmetrisch zusammengehörenden *Br*-Atomen zu besetzen, ist auszuschließen, denn diese Anordnung hätte zur Folge, daß $h\,0\,0$, $0\,k\,0$, $0\,0\,l$ für gerade h, k oder l natürlichen

[1]) K. HERRMANN, Z. Kristallogr. 68 (1928) 288.

Intensitätsabfall mit steigender Ordnungszahl der Reflexe zeigen müßte. Wir beobachten dagegen, daß 0 0 10 und 0 0 12 äußerst schwach und fast gleich sind, 0 0 14 dagegen stärker als beide; die gemessenen relativen Intensitäten sind:

0 0 10	0 0 12	0 0 14
0·8	0·6	1·5 .

Ebenso beobachten wir bei 0 8 0, 0 10 0, 0 12 0 nicht den natürlichen Abfall.

Das zentrale Kohlenstoffatom oder auch sonst irgendein Atom des $-C(CN)_3$-Restes in die Lagen mit der Symmetrie C_i zu bringen ist deshalb nicht möglich, weil dieser Rest kein Symmetriezentrum besitzen kann. Es bleibt somit in dieser Raumgruppe nur übrig, alle Atome in allgemeine Lagen zu legen, die keinerlei Symmetrie erfordern; dann hätte jedes Atom drei Verschiebungsparameter $x\, y\, z$, deren Wahl frei ist; die ganze Anordnung demnach $3 \times 8 = 24$ unbestimmte Parameter. Diese durch eine Betrachtung der experimentell beobachteten Intensitäten zu erschließen, ist aussichtslos. Dagegen wurde versucht, wenigstens für die *Br*-Atome die drei Parameter $x\, y\, z$ festzulegen, wobei so verfahren wurde, daß der Reihe nach die Intensitäten von $h\,0\,0$, $0\,k\,0$ und $0\,0\,l$, die jeweils nur von x oder y oder z abhängen, in Abhängigkeit von dem entsprechenden Parameter berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen wurden. Jedoch kommt man zu Widersprüchen, sobald man mit den so bestimmten Parametern die Intensitätsverhältnisse von Ebenen berechnet, die nicht nur von je einem Parameter abhängig sind. Dies führte zum Ausschluß von V_h^{15}.

2. V_h^{11}.

a) In dieser Gruppe gibt es ohne Freiheitsgrad zwei vierzählige Lagen mit der E.S. C_i. Bei der Besetzung dieser Lagen ergibt sich eine Anordnung, bei der in den drei Achsenrichtungen gleichbelastete Ebenen im Abstand $a/2$ bzw. $b/2$ bzw. $c/2$ aufeinander folgen. Für die Intensitätsabstufung ergibt diese Anordnung natürlichen Abfall der geraden Ordnungen bei $h\,0\,0$, $0\,k\,0$ und $0\,0\,l$. Diese Forderung führt zum Widerspruch mit dem Experiment, wie bei der Diskussion von V_h^{15} dargelegt wurde.

b) Mit einem Freiheitsgrad ist nur eine vierzählige Lage vorhanden mit der E.S. C_2. Will man hier die acht *Br*-Atome unterbringen, so kommen auf jede digonale Achse dann je 2 *Br*-Atome

zu liegen. Diese würden bei der geringen Länge der a-Achse (6·07 Å) und der beträchtlichen Größe der Br-Atome (Durchmesser 2·28 Å)[1]) unwahrscheinlich nahe zusammen kommen. Zudem ergäbe sich hinsichtlich der Ebenenfolge längs der c-Achse das gleiche Bild wie bei a) für die Lage C_i und somit der gleiche Widerspruch zwischen der berechneten und beobachteten Intensität der höheren geraden Ordnungen von $0\,0\,l$.

Für die $-C(CN)_3$-Gruppe wäre diese Lage hinsichtlich der erforderlichen Mindestsymmetrie an sich möglich, sie würde allerdings verlangen, daß die drei Kohlenstoffatome der Cyangruppen zusammen mit dem zentralen C-Atom in einer Ebene lägen. Das bedeutet eine Abweichung von der dem Chemiker geläufigen Tetraedervorstellung, zu der man sich ohne zwingende experimentelle Tatsachen nur schwer entschließen wird[2]). Weiterhin ist bei diesem Bau des $C(CN)_3$-Restes eine CN-Gruppe hinsichtlich ihrer Symmetrie vor den beiden anderen, einander entsprechenden ausgezeichnet. Jedoch ergeben sich auch hier die oben beim Br genannten Schwierigkeiten in bezug auf den Platzbedarf der $C(CN)_3$-Gruppe (selbst wenn ein Tetraederwinkel bis zu 180° deformiert wird) und des auf den digonalen Achsen wirklich vorhandenen Raumes.

c) Mit zwei Freiheitsgraden gibt es in V_h^{11} wiederum nur eine vierzählige Lage mit der E.S. C_s. Die beiden Verschiebungsparameter liegen in der x, y-Ebene; der dritte Parameter liegt mit $^1/_4$ bzw. $^3/_4$ der c-Achse fest und bringt die vier Punkte zu je zwei in die in dieser Höhe liegenden Symmetrieebenen. Eine doppelte Besetzung dieser Atomlage (unter Festlegung der zweiten Vierergruppe durch zwei weitere Parameter x_1, y_1) mit Br-Atomen ist aus den gleichen Gründen auszuschließen, wie oben in a) und b) ausgeführt wurde. Für $-C(CN)_3$ ist dagegen die Anordnung in den beiden Symmetrieebenen durchaus denkbar. Die Symmetriebedingung C_s sondert auch hier die eine CN-Gruppe von den beiden anderen durch die Symmetrieebene miteinander verknüpften ab.

---

[1]) L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **18** (1932) 293 bis 297, 498 bis 499. [2]) Daß solche Abweichungen diskutiert werden, ergibt sich aus Messungen von W. Theilacker (Z. Kristallogr. (A) **90** (1935) 51 bis 76, 256 bis 272), wo das Guanidoniumion $C(NH_2)_3^+$ eine ebene Konfiguration besitzt und aus der von G. Wagner und G. Dengel (Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 382 bis 396) vorgeschlagenen Molekülsymmetrie C_{2h} für $C(CH_2Cl)_4$, $C(CH_2Br)_4$ und $C(CH_2J)_4$.

d) Die weiteren theoretisch denkbaren Möglichkeiten, die 8 *Br*-Atome durch Kombination je zweier der unter a), b) und c) besprochenen Lagen, also in $C_i + C_2$ oder $C_i + C_s$ oder $C_2 + C_s$ unterzubringen, verbieten sich aus dem gleichen Grunde, der zum Ausschluß jeder der drei Punktlagen für sich führte.

e) Es bleibt also nur übrig, daß die *Br*-Atome die allgemeine Lage C_1, also ohne Symmetrieforderung besetzen, für deren Fixierung die Bestimmung dreier Parameter x, y, z erforderlich ist.

Parameterbestimmung.

Bestimmung von z.

Mit Hilfe des Strukturfaktors für die allgemeine Lage in der Raumgruppe V_h^{11} [1]), der für die Reflexe 0 0 l mit geradzahligem l nur noch den Parameter z enthält, kann dieser ermittelt werden, sobald man sich auf Reflexe höherer Ordnung beschränkt. Es wurde für 0 0 8, 0 0 10, 0 0 12 und 0 0 14 die Intensität in Abhängigkeit von z zwischen 0·160 und 0·200 berechnet. Die Werte für $J \cdot 10^{-4}$ sind in Fig. 1 gegen z aufgetragen. Mit dem oben beschriebenen Photometer messen wir für die in Rede stehenden Intensitäten in willkürlichen Einheiten:

Reflex:	0 0 8	0 0 10	0 0 12	0 0 14
rel. Intensität:	1·4	0·18	0·11	0·28

Die gemessene Abstufung 0 0 14 > 0 0 10 > 0 0 12 sowie 0 0 8 sehr stark, ist nur erfüllt bei einem Werte für z von 0·181, der daher angenommen wurde.

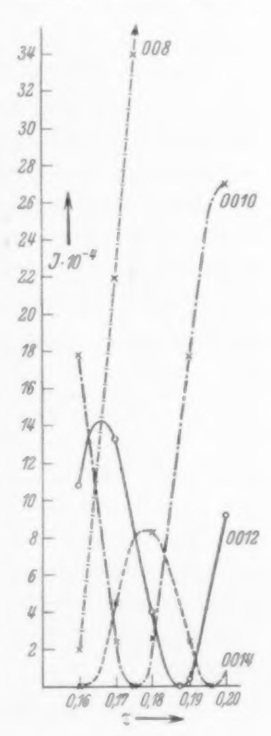


Fig. 1.

Bestimmung von y.

Sie erfolgte wie die von z unter entsprechender Variation mittels Berechnung der Intensitäten 0 8 0, 0 10 0 und 0 12 0. Es ist:

0 8 0 > 0 10 0 > 0 12 0.

Da hier die bei 0 0 l so charakteristische Um-

[1]) Vgl. etwa: Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Bd. I und II. Berlin 1935.

kehr (0 0 14 größer als Reflexe niederer Ordnung) fehlt, haben wir die Auswahlkriterien verschärft durch die Hinzunahme von 0 8 5, 0 8 6 und 0 8 7. Als Wert für den hier neben dem gesuchten y in der Formel auftretenden Parameter z setzen wir den oben ermittelten Wert 0·181 ein. Die gemessenen Intensitäten der drei Ebenen:

	0 8 5	0 8 6	0 8 7
sind:	0·20	0·10	0·35

Berechnet wurden die Intensitäten für alle y-Werte, bei denen 0 0 12 ein Minimum der Intensität besitzt. Die Intensitätsfolge

$$0\,8\,7 > 0\,8\,0 > 0\,8\,5 > 0\,8\,6 \gg 0\,10\,0 > 0\,12\,0$$

ist nach unseren Berechnungen nur in dem engen Bereich zwischen $y = 0·228$ und 0·230 eingehalten. Es wurde daher $y = 0·229$ angenommen.

Bestimmung von x.

Wegen der kurzen Identitätsperiode längs der a-Achse konnten wir nur 2 0 0 und 4 0 0 vermessen, da 6 0 0 nicht mehr sicher erkennbar ist. Von diesen kommen allein nur 6 0 0 und bedingt 4 0 0 für die Lokalisierung der *Br*-Atome in Frage. Es wurden daher die Intensitäten der Ebenen 3 0 10 und 2 0 12 in Abhängigkeit von x errechnet. Als weiteres Kriterium zur Ermittelung des x-Parameters wurde die Tatsache benutzt, daß 6 0 0 kaum erkennbar, 6 1 0 dagegen relativ intensiv ist. Unter Berücksichtigung der Reihenfolge

$$6\,1\,0 > 2\,0\,12 > 3\,0\,10 > 6\,0\,0$$

und des gemessenen Verhältnisses $J_{2\,0\,12} : J_{3\,0\,10} \sim 10 : 8$ konnte

$$x = 0·197$$

bestimmt werden.

Kontrolle der Parameter.

Zur Kontrolle, ob bei Benutzung aller drei Parameter die beobachtete Abstufung von Reflexen $h\,k\,l$ mit großem ϑ richtig wiedergegeben wird, berechneten wir $J_{1\,1\,16}$, $J_{1\,9\,9}$, $J_{1\,7\,12}$ und erhielten das Verhältnis 3 : 2 : 0·5. Das Experiment wird durch die Rechnung gut bestätigt.

Es liegen also die *Br*-Atome in der allgemeinen Lage C_1 mit den Koordinaten[1]):

[1]) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Bd. I und II. Berlin 1935. Ferner siehe die Literaturangaben, S. 7.

$x, y, z;\quad \bar{x}, \bar{y}, \tfrac{1}{2}+z;\quad x, \tfrac{1}{2}-y, \bar{z};\quad \bar{x}, \tfrac{1}{2}+y, \tfrac{1}{2}-z;$

$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};\quad x, y, \tfrac{1}{2}-z;\quad \bar{x}, \tfrac{1}{2}+y, z;\quad x, \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}+z.$

$x = 0{\cdot}197,\quad y = 0{\cdot}229,\quad z = 0{\cdot}181,$

$= 1{\cdot}19_6\ \text{Å}\quad = 2{\cdot}62_9\ \text{Å}\quad = 3{\cdot}18_9\ \text{Å}.$

Vorschlag zur Struktur des ganzen $BrC(CN)_3$ Moleküls.

Beim Versuch, zu den festgelegten Br-Atomen die $C(CN)_3$-Reste nzuzufügen, kommen, wie oben bereits diskutiert, von den Punktgen mit E.S. nur die beiden C_2 oder C_s in Frage, oder, da sie beide ır vierzählig sind, eine Kombination beider. Diese letzte Möglichit ist jedoch sehr wenig wahrscheinlich, da sie zwei Gruppen von lekülen mit verschiedener E.S. bedingen würden. Wenn es auch nkbar ist, die Gruppe $C(CN)_3$ mit der Symmetrie C_s durch Anherung des Winkels zwischen Zentral-C-Atom und dem einen -Atom des Cyanrestes, das mit ihm zusammen in der Spiegelbene liegt, und der Spiegelebene an 180° in ihrer Gestalt der Konfiguration C_2 sehr ähnlich zu machen, so ergäbe sich eine geometrische Schwierigkeit. Der kürzeste Abstand Br-Atom — zweizählige Achse beträgt 3·5 Å, ist also ganz erheblich größer als der oft bestätigte Abstand $Br—C$ von 1·97 Å[1]). Diese Schwierigkeit bleibt bestehen, wenn man zur Vermeidung von zwei Sorten Moleküle verschiedener Symmetrie im gleichen Gitter die vierzählige Lage C_2 zweimal besetzen wollte. Außerdem spricht gegen diese Anordnung der Raumbedarf der Gruppe $C(CN)_3$ längs der digonalen Achse; er geht selbst bei starker Deformation des Tetraederwinkels erheblich über die gegebene Länge $J_{100} = 6{\cdot}05$ Å hinaus. Dagegen läßt sich die Lage C_s durchaus zweimal besetzen. Diese Anordnung ergibt dann ein Molekül wesentlich geringerer Symmetrie, als man nach der Formel erwarten sollte. Es liegen das zentrale C-Atom und eine CN-Gruppe in der Spiegelebene (0 0 1), die anderen beiden CN-Gruppen symmetrisch ober- und unterhalb der Ebene. Das zugehörige Br-Atom liegt außerhalb der Symmetrieebene an einer Stelle, die durch die oben angegebenen drei Parameterwerte festgelegt wurde.

Der charakteristische Zug des oben skizzierten Gitters wäre das Vorliegen von zwei Vierergruppen, die durch Schraubung auseinander entstehen, ein bei organischen Kristallen durchaus übliches

[1]) Vgl. etwa: H. Mark, Z. Elektrochem. **40** (1934) 417.

Bauprinzip[1]). Die große Nähe je zweier *Br*-Atome ist ungewöhnlich, läßt aber die Unbeständigkeit der Verbindung verstehen, die sehr leicht Brom abspaltet.

Die gesamte Anordnung ist pseudohexagonal und steht in naher Beziehung zu der hexagonalen Verbindung $CH_3C(CN)_3$[2]). Der Ersatz der CH_3-Gruppe durch *Br* bewirkt offenbar eine Deformation des gesamten Moleküls unter Symmetrieverringerung und führt zur rhombischen Struktur des $BrC(CN)_3$-Kristalles.

Es ergibt sich auch an diesem Beispiel, daß der Zusammenhang zwischen der „Formelsymmetrie" des Moleküls und der Eigensymmetrie, mit der es im Gitter eingebaut wird, ein verwickelt ist, und daß Raumbedarf und das Kräftespiel im Kristall zu einem erheblichen Symmetrieverlust für das Einzelmolekül führen.

[1]) Vgl. etwa: A. REIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 1543. [2]) Vgl. Dissertation A. BRAND. Würzburg 1937.

Photochemische Untersuchungen im SCHUMANN-Ultraviolett Nr. 7.

Zur Photochemie des Kohlenoxyds.

Von

K. Faltings, W. Groth und P. Harteck.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Hansischen Universität.)

(Eingegangen am 16. 7. 38.)

1. Die Absorption und die photochemische Zersetzung des Kohlenoxyds bei Bestrahlung mit den Resonanzlinien des Xenons bei 1295 Å und 1470 Å werden untersucht. Nur die kürzere Wellenlänge ist photochemisch wirksam mit einer Quantenausbeute von 1 in bezug auf zerfallende CO-Moleküle. Als Reaktionsprodukte werden Kohlendioxyd und Kohlensuboxyd gefunden.

2. Von den bisher aus bandenspektroskopischen Gründen als möglich betrachteten Werten für die Dissoziationswärme des Kohlenoxyds scheiden die photochemischen Versuche diejenigen aus, welche größer als 219 kcal, und mit großer Wahrscheinlichkeit auch diejenigen, welche kleiner als 193 kcal sind.

3. Bei Bestrahlung von Kohlenoxyd—Wasserstoff-Gemischen mit den Resonanzlinien des Xenons werden außer Formaldehyd auch Wasser und Wasserstoffperoxyd gebildet. Für die Bildung des Wassers und des Wasserstoffperoxyds wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der über das Radikal HCO verläuft; diese Annahme wird durch Hg-sensibilisierte Versuche mit $H_2 - CO$-Gemischen, denen wenige $^0/_{00}$ O_2 zugesetzt werden, erhärtet.

1. Absorption und photochemische Zersetzung von Kohlenoxyd.

Photochemische Reaktionen mit Kohlenoxyd als primärer photochemischer Komponente waren bisher nicht bekannt, da das Kohlenoxyd erst unterhalb von 1545 Å merklich zu absorbieren beginnt, und da eine Lichtquelle von genügend starker Intensität für dieses Wellenlängengebiet nicht zur Verfügung stand.

Nachdem die Niederspannungs-Xenonlampe[1]) zu einer brauchbaren Lichtquelle im äußersten Ultraviolett mit den Wellenlängen 1470 Å und 1295 Å (Resonanzlinien des Xenons) ausgebildet worden war, wurde die Absorption des Kohlenoxyds für diese Wellenlängen bestimmt und die photochemische Zersetzung, für die — wie die Versuche zeigten — nur die kürzere Wellenlänge wirksam ist, untersucht.

[1]) P. HARTECK und F. OPPENHEIMER, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 77. W. GROTH, Z. Elektrochem. **42** (1936) 533. W. GROTH, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 307.

Die Absorption des Kohlenoxyds ist von BIRGE und HOPFIELD[1]) bis zur Wellenlänge 920 Å herunter gemessen worden. Sie fanden eine große Reihe Absorptionsbandensysteme. Bei einer Schichtdicke von etwa 1 m und einem Druck von 850 mm begann die Absorption zwar schon bei 2064 Å; sie kann am langwelligen Ende aber nur sehr schwach sein, da LEIFSON[2]) bei 15 mm Schichtdicke und 750 mm Druck erst von 1545 Å ab meßbare Bandkanten angibt und zwischen 1760 Å und 1820 Å nur schwache Absorption findet.

Die Absorption des Kohlenoxyds für die Gesamtstrahlung der Xenonlampe im SCHUMANN-Ultraviolett wurde in einer Schichtdicke von 30 mm und Atmosphärendruck des strömenden, äußerst sorgfältig gereinigten Gases gemessen. Die Meßmethode und die Gasreinigung sind bereits in früheren Arbeiten näher beschrieben worden[3]). Das Licht der Xenonlampe tritt durch ein Flußspatfenster in die Absorptionskammer ein, die durch ein zweites Flußspatfenster verschlossen ist. Die Intensität der Strahlung hinter dem zweiten Flußspatfenster wird bei Hochvakuum im Absorptionsgefäß und bei Füllung mit Kohlenoxyd von Atmosphärendruck durch Messung der Ozonbildung aus schnell strömendem Sauerstoff bestimmt. Es ergab sich eine Schwächung der einfallenden Intensität auf 23 %, wie in einer früheren Arbeit[4]) mitgeteilt wurde. Daraus berechnet sich unter Berücksichtigung der Absorption des zweiten Flußspatfensters von 2·0 mm Dicke bei bekanntem Verhältnis der Intensitäten der beiden Linien bei 1295 Å und bei 1470 Å für die Gesamtabsorption des Kohlenoxyds etwa 70 %.

Das zur Bestimmung der Quantenausbeute der photochemischen Zersetzung verwendete Gas wurde dem früher beschriebenen Reinigungsverfahren — Ausfrierfalle mit flüssigem Sauerstoff, glühende Kohle von 1100° bis 1200° C zur Entfernung des Sauerstoffes, Waschflaschen mit Kalilauge, Ausfrierfallen mit flüssigem Sauerstoff — unterzogen. Zur Entfernung der letzten Sauerstoffreste wurde das so vorgereinigte Gas in eine Kreislaufapparatur gebracht, die nach dem Thermosyphonprinzip arbeitete, und mehrere Stunden über glühende Kohle und durch weitere Ausfrierfallen mit flüssigem Sauerstoff geleitet. Für die Zersetzungsversuche wurde die gleiche Kreislaufapparatur benutzt, die in einer Arbeit über den photochemischen

[1]) J. J. HOPFIELD und R. T. BIRGE, Physic. Rev. **29** (1927) 922. [2]) S. LEIFSON, Astrophys. J. **63** (1926) 82. [3]) W. GROTH, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 307. [4]) W. GROTH, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 315.

Methanzerfall[1]) näher beschrieben worden ist. Die Zersetzungsprodukte wurden während der Belichtung durch flüssigen Sauerstoff ausgefroren. Sie konnten nach beendeter Belichtung und nach Abpumpen des nicht zersetzten Kohlenoxyds und der nicht kondensierbaren Gase volumetrisch mit Hilfe eines BODENSTEINschen Quarzspiralmanometers bestimmt werden, nachdem durch fraktionierte Kondensation die einzelnen Reaktionsprodukte voneinander getrennt worden waren. Durch Aufnahme von Dampfdruckkurven konnten als Zersetzungsprodukte Kohlendioxyd und Kohlensuboxyd festgestellt werden, die nach folgenden Gleichungen gebildet werden:

$$CO + h\nu = C + O \quad (1)$$

$$CO + O(+M) = CO_2(+M) \quad (2)$$

$$2\,CO + C = C_3O_2, \quad (3)$$

wo (3) die Bruttoreaktion angibt, über deren Einzelschritte keine näheren Aussagen gemacht werden können.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Belichtungszeit in Min.	Quanten eingestr. $\cdot 10^{19}$	Quanten absorb. $\cdot 10^{19}$	CO_2-Molek. $\cdot 10^{19}$	C_3O_2-Molek. $\cdot 10^{19}$	Quantenausb. bezogen auf die abs. Ges.-Int. (aus CO_2-Molek.)
1	2	3	4	5	6	7
1	30	3·24	2·27	0·58	—	0·25
2	30	3·24	2·27	0·63	—	0·28
5	60	6.48	4·54	1·28	0·73	0·28
6	60	6·48	4·54	1·31	0·69	0·28
7	120	12·96	9·08	2·70	1·31	0·30
8	120	12·96	9·08	2·54	1·51	0·28
9	120	12·96	9·08	2·58	1·49	0·29
10	120	12·96	9·08	2·47	1·26	0·27

Die Tabelle 1 gibt die Versuchsergebnisse wieder. Die Gesamtintensität der Xenonlampe wurde vor und nach allen Versuchen — wie schon früher beschrieben wurde — durch Messung der Ozonbildung aus schnell strömendem, reinem Sauerstoff bestimmt. Sie betrug mit einer Konstanz von $\pm 1\%$ $1{\cdot}8 \cdot 10^{16}$ Quanten/sec. Aus der in Spalte 2 angegebenen Belichtungszeit und der Absorption von 70% ergibt sich die in Spalte 4 angegebene Menge der gesamten absorbierten Quanten. Spalte 5 enthält die gefundenen Mengen von Kohlendioxyd, Spalte 6 die von Kohlensuboxyd. Die Dampf-

[1]) W. GROTH, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 366.

druckkurve des Kohlensuboxyds stimmte mit der von EDWARDS und WILLIAMS[1]) angegebenen überein; die Bildung von Kohlensuboxyd war bei allen Versuchen an der Bildung eines gelb-braunen Polymerisationsproduktes zu erkennen, das nach einigen Versuchen aus den Ausfriergefäßen entfernt werden mußte. Diese Polymerisation bewirkte, daß die molaren Mengen von gefundenem gasförmigen Kohlensuboxyd in allen Fällen wesentlich geringer sind als die von Kohlendioxyd[2]).

Die letzte Spalte enthält die Quantenausbeuten, die aus den gefundenen Kohlendioxydmengen in bezug auf die absorbierte Gesamtintensität berechnet wurden. Als Mittelwert ergibt sich der Wert 0·28. Da dieses bei dem für diese Versuche verwendeten Flußspatfenster auch etwa der Anteil der Wellenlänge 1295 Å an der Gesamtintensität der Xenonlampe ist, lag die Vermutung nahe, daß nur diese Wellenlänge für die photochemische Zersetzung von Kohlenoxyd wirksam ist. Es wurden deshalb einige Versuche gemacht, bei denen die Linie bei 1470 Å durch eine Sauerstoffschicht von 1·5 cm Dicke und einem Druck von 5·0 mm *Hg* bis auf weniger als 1% aus der Gesamtstrahlung herausabsorbiert wurde. Der dekadische Absorptionskoeffizient von Sauerstoff beträgt nach den Messungen von LADENBURG und Mitarbeitern[3]) für die Wellenlänge 1470 Å 206, die von einer Schichtdicke von 1·5 cm bei einem Druck von 5·0 mm *Hg* absorbierte Intensität daher 99·1%; für die Wellenlänge bei 1295 Å dagegen ist der dekadische Absorptionskoeffizient nur etwa 5 — es werden also unter den gleichen Bedingungen etwa 90% der einfallenden Intensität dieser Wellenlänge durchgelassen.

Das Ergebnis dieser Versuche war, daß sich nun für jedes absorbierte Quant der Wellenlänge 1295 Å ein Molekül CO_2 bildete. Die Belichtungszeiten betrugen infolge der auch aus geometrischen Gründen stark geschwächten Intensität 4 bis 5 Stunden.

Daraus ist zu folgern, daß in der Tat nur die kürzere Wellenlänge bei 1295 Å für den photochemischen Zerfall von Kohlenoxyd wirksam ist. Die Quantenausbeute in bezug auf zerfallende *CO*-Moleküle beträgt 1; die Fehlergrenze beträgt etwa 10%. Diese Ungenauigkeit

---

[1]) M. J. EDWARDS und J. M. WILLIAMS, J. chem. Soc. London **129** (1927) 855. Siehe auch: A. STOCK und H. STOLZENBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **50** (1927) 497.
[2]) In den beiden ersten Versuchen wurde Kohlensuboxyd noch nicht gesucht, vielmehr vermuteten wir zuerst, daß die freien *C*-Atome einen Kohlebeschlag bilden würden. [3]) R. LADENBURG und C. C. VAN VOORHIS, Physic. Rev. **43** (1933) 315.

ist nicht durch mangelnde Konstanz der Lichtquelle, sondern im wesentlichen durch die nur schwer in Rechnung zu setzenden geometrischen Verhältnisse bei der Absorption des ungerichteten Lichtes der Xenonlampe bedingt.

2. Die Dissoziationsenergie des *CO*-Moleküls.

Über die Dissoziationsenergie des *CO*-Moleküls sind von bandenspektroskopischem Standpunkt aus in den letzten Jahren von zwei Seiten eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden, die sich teilweise widersprechen. Einerseits glauben SCHMID und GERÖ[1]), die bei 9·558 Volt (220 kcal) eine Prädissoziation gefunden haben, hier eine Spaltung des *CO*-Moleküls in normale *O*-Atome und in *C*-Atome im ^1S-Zustand annehmen zu müssen. Daraus folgern sie für die Dissoziationsenergie in normale Atome 6·89 Volt (159 kcal) und schreiben die bekannte Prädissoziation des Kohlenoxyds bei 11·06 Volt einer Dissoziation in normale *O*-Atome und in *C*-Atome im ^5S-Zustand zu. Diese Dissoziationsenergie von 11·06 Volt (254·8 kcal) benutzen die Verfasser, um die „spektroskopisch abgeleitete Verdampfungswärme" des festen Kohlenstoffes von 170·2 kcal zu berechnen, die also einer Verdampfung des Kohlenstoffes in ^5S-Atome entspricht. HERZBERG[2]) dagegen hält die von SCHMID und GERÖ gefundene Prädissoziation bei 9·57 Volt für zufällig; er benutzt die Dissoziationsgrenze des Kohlenoxyds bei 11·06 Volt, um die Werte 9·097 Volt (209·7 kcal) und 8·384 Volt (193·3 kcal) als die spektroskopisch wahrscheinlichsten für die Dissoziationsenergie des Kohlenoxyds abzuleiten.

Aus den photochemischen Versuchen folgt, daß die Wellenlänge 1295 Å, entsprechend 219 kcal, zu einem Zerfall des Kohlenoxyds mit der Quantenausbeute 1 in bezug auf zerfallende *CO*-Moleküle führt, während die Wellenlänge 1470 Å, entsprechend 193 kcal, unwirksam ist. Daraus ist mit Sicherheit zu schließen, daß die Dissoziationsenergie des Kohlenoxyds kleiner als 219 kcal ist. Die untere Grenze ist nicht mit der gleichen Sicherheit festzulegen. Zahlreiche Versuche, die bei Absorption der Wellenlänge 1470 Å eventuell auftretende Fluorescenz nachzuweisen, verliefen negativ.

[Senkrecht zur Einstrahlungsrichtung der Xenonlampe wurden Aufnahmen mit einem kleinen Flußspatspektrographen nach CARIO

[1]) R. SCHMID und L. GERÖ, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 105.
[2]) G. HERZBERG, Chem. Rev. **20** (1937) 145.

und SCHMIDT-OTT[1]) gemacht; die Belichtungszeiten und die CO-Drucke wurden weitgehend variiert (diese von 4 mm bis 40 mm Hg); auf jeder Platte wurden Vergleichsaufnahmen bei Hochvakuum im Absorptionsgefäß gemacht.]

Da die Wellenlänge 1470 Å dennoch nicht zu einem Zerfall des Kohlenoxyds führt, ist die Dissoziationsenergie wahrscheinlich größer als 193 kcal. Vom photochemischen Standpunkt aus möchten wir deshalb den von HERZBERG angegebenen Wert von 9·097 Volt, entsprechend 209·7 kcal, als den wahrscheinlichsten bezeichnen. Er führt zu einer Sublimationswärme des festen Kohlenstoffes von 124·1 kcal, ein Wert, der mit den thermodynamischen Daten gerade noch verträglich ist.

3. Reaktionen bei Bestrahlung von H_2-CO-Gemischen.

(Versuche mit der Xenonlampe und Hg-sensibilisierte Versuche.)

Bis zum Erscheinen der erwähnten bandenspektroskopischen Arbeiten wurde für die Dissoziationsenergie des Kohlenoxyds ein wesentlich höherer als der oben angegebene Wert (≈ 235 kcal) angenommen[2]). In einer Arbeit des einen von uns[3]), die vor zwei Jahren erschien, wurde deshalb aus der Bildung von Formaldehyd bei Belichtung strömender Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit den Xenonresonanzlinien geschlossen, daß das angeregte CO-Molekül als Sensibilisator für die Erzeugung von Wasserstoffatomen nach dem Schema

$$CO + h\nu = CO^* \tag{4}$$

$$CO^* + H_2 = CO + 2\,H \tag{5}$$

wirken kann. Dieser Schluß ist nach den Ergebnissen der Versuche über den photochemischen Primärzerfall des Kohlenoxyds nur noch für die längerwellige Linie bei 1470 Å gültig; die kürzere Wellenlänge, die zur Dissoziation des CO-Moleküls führt, kann dagegen Formaldehyd auch über freie H-Atome, die aus der Reaktion zwischen den primär gebildeten O-Atomen und Wasserstoffmolekülen entstehen, bilden.

Eine genauere Analyse der Reaktionsprodukte, die bei Belichtung von Kohlenoxyd—Wasserstoff-Gemischen gebildet werden, zeigte, daß außer Kohlendioxyd und Formaldehyd auch Wasser und un-

[1]) G. CARIO und H. D. SCHMIDT-OTT, Z. Physik **69** (1931) 719. [2]) Siehe z. B.: H. SPONER, Molekülspektren, Bd. I. S. 33. [3]) W. GROTH, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 315.

erwarteterweise auch Wasserstoffperoxyd gebildet werden, während die Bildung von Kohlensuboxyd völlig unterdrückt wird. Kohlendioxyd entsteht zu etwa 70% der bei reinem Kohlenoxyd gebildeten Menge. Die Unterdrückung der Kohlensuboxydbildung wird wahrscheinlich dadurch verursacht, daß die primär gebildeten freien C-Atome mit Wasserstoff abreagieren; dabei wird offenbar im Endeffekt Methan gebildet, das dem Analysenverfahren entgeht.

Besonders bemerkenswert erschien uns die Bildung von Wasserstoffperoxyd, das bekanntlich durch H-Atome über das Radikal HO_2 gebildet wird. Nun ist molekularer Sauerstoff im reagierenden Gas aber nur in einer Konzentration von $^1/_{10}\,^0/_{00}$ oder weniger vorhanden, da er nur durch Nebenreaktionen der im Primärprozeß gebildeten O-Atome entstehen kann. Falls kein CO vorhanden wäre, würden die H-Atome also eher im Dreierstoß rekombinieren als mit O_2 abreagieren können. Zur Deutung der Versuchsergebnisse war deshalb die Annahme notwendig, daß die H-Atome zunächst mit CO zu COH reagieren und in dieser Form gewissermaßen stabilisiert werden. (Damit soll keine Aussage über die Stabilität des HCO-Radikals gemacht werden, da mit diesem Befund auch ein schneller Zerfall des Radikals vereinbar ist, wenn nur die Rückbildung entsprechend schnell verläuft.) Das HCO-Radikal vermag dann mit den außerordentlich geringen Mengen molekularen Sauerstoffes nach

$$HCO + O_2 = HO_2 + CO \qquad (6)$$

zu reagieren, und die HO_2-Radikale führen in bekannter Weise zur Bildung von Wasser und Wasserstoffperoxyd.

Um diese Annahme zu prüfen, wurden einige Versuche mit Quecksilbersensibilisierung gemacht. Das Kohlenoxyd—Wasserstoff-Gemisch wird nach Sättigung mit Quecksilberdampf von Zimmertemperatur mit dem Licht einer Quarz-Quecksilberlampe bestrahlt. Dann tritt — wie bereits aus früheren Versuchen von MARSHALL[1]) und von FRANKENBURGER[2]) und Mitarbeitern bekannt ist — Bildung von Formaldehyd und Glyoxal ein. Wenn aber der H_2—CO-Mischung auf elektrolytischem Wege weniger als $1\,^0/_{00}$ Sauerstoff zugefügt wurde, wurde die Aldehydbildung stark herabgesetzt, während gleichzeitig Wasser und Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden konnten.

---

[1]) A. L. MARSHALL, J. physic. Chem. **30** (1926) 1078. [2]) W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. **36** (1930) 757.

Die Strömungsgeschwindigkeit der $H_2 - CO$-Mischung betrug — bei gleichen Teilen Wasserstoff und Kohlenoxyd — 250 cm^3/min; die Stromstärke des Elektrolyseurs 120, 60 und 40 mA, entsprechend Sauerstoffpartialdrucken von 1·8, 0·9 und 0·6 $^0/_{00}$.

Falls dagegen reiner Wasserstoff ohne Kohlenoxydzusatz unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen belichtet wurde, so mußte der Sauerstoffzusatz auf mehr als 3 $^0/_{00}$ gesteigert werden, damit Wasser und Wasserstoffperoxyd in nachweisbaren Mengen gebildet wurden.

Damit scheint uns die Stabilisierung von H-Atomen in dem oben erwähnten Sinn der Bildung einer COH-Konzentration durch CO-Zusatz zu H-atomhaltigen Wasserstoff—Sauerstoff-Gemischen von geringem Sauerstoffpartialdruck bestätigt zu sein, wodurch gleichzeitig die zum Teil recht widerspruchsvollen Versuchsergebnisse früherer Arbeiten, besonders die schwankenden Quantenausbeuten der Aldehydbildung, die nach FRANKENBURGER teilweise unter 1 lagen, eine Erklärung finden.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des Stifterverbandes der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt, dem wir zu großem Dank verpflichtet sind.

Hamburg, 14. Juli 1938.

Der Einfluß des Deckelektrodenmaterials auf die Empfindlichkeit von Selensperrschichtzellen.

Von

P. Görlich und W. Lang.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 7. 38.)

Die früher an Selensperrschichtzellen begonnenen Versuche wurden fortgesetzt, und zwar wurde der Einfluß verschiedener Deckelektrodenmetalle untersucht. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß durch Einlagerung von geeigneten Störzentren in die Selenschicht Steigerungen der Photoströme erzielt werden können. Für den Fall von *Cd*-Störstellen konnte eine solche Steigerung nachgewiesen werden.

I. Einleitung.

Eine normale Selensperrschichtzelle (Selenphotoelement) besteht aus einer mit Selen bedeckten Grundplatte, auf der sich eine lichtdurchlässige Deckelektrode (Sperrelektrode) befindet. Mehrere Gründe sprechen dafür, daß zwischen Deckelektrode und Selenschicht eine Sperrschicht von $\approx 0{\cdot}2\,\mu$ Dicke und einem Widerstand von 10^3 bis $10^4\,\Omega/\mathrm{cm}^2$ vorhanden ist. Die Frage nach dem Wesen dieser Sperrschicht ist auch von praktischem Interesse, denn eine weitere Leistungssteigerung der Photoelemente dürfte einen Einblick in den Aufbau und die Eigenschaften der Sperrschicht zur Voraussetzung haben.

Wir haben daher in einer früheren Mitteilung[1]) versucht, einen Überblick über die Möglichkeiten der Entstehung einer Sperrschicht zu gewinnen, und uns dabei auf Aussagen über die Sperrschicht an Selenelementen beschränkt[2]). Wir erwogen die Entstehung der Sperrschicht:

1. durch Bildung einer oberflächlichen Selenoxydschicht,
2. durch Bildung von Selenidschichten,
3. durch Bildung einer dünnen Schicht einer nicht lichtempfindlichen Modifikation oder durch Einlagerung von Bezirken nicht lichtempfindlicher Modifikationen in die lichtempfindliche,
4. durch Gasadsorption an der Oberfläche der Selenschicht,
5. durch Aufrauhung der Selenoberfläche.

---

[1]) P. Görlich, Z. Physik **106** (1937) 373; vgl. auch K. Maier, Trockengleichrichter 1938. S. 280. [2]) Über die Verhältnisse beim Cu_2O haben vor allem die Arbeiten von Schottky und Mitarbeitern Aufklärung gebracht.

Es konnte gezeigt werden, daß Selenoxyde niedriger Oxydationsstufen an der Bildung der Sperrschicht beteiligt sein können. Vor allem aber wurde durch die Versuche nahegelegt, das Entstehen der Sperrschicht durch Gasadsorption an der Selenoberfläche zu erklären[1]). Die Gründe hierfür waren folgende:

a) Die Photoempfindlichkeit der Zellen ist größer, wenn *Ag* kathodisch aufgestäubt wird, im Gegensatz zu Zellen, bei denen das *Ag* aufgedampft ist.

b) Die Größe des Photostromes hängt von der Art des Füllgases, welches bei der Kathodenzerstäubung verwendet wird, ab.

c) Im Hochvakuum aufbewahrte Zellen erleiden einen geringen Empfindlichkeitsverlust, außerdem sinkt der innere Widerstand.

In letzter Zeit ist nun eine Arbeit von Schweickert[2]) erschienen. Schweickert glaubt die Abnahme der Zellenempfindlichkeit im Hochvakuum auf *Hg*-Spuren zurückführen zu können und nimmt, zunächst noch ohne Beweis, an, daß die Sperrschicht durch eine dünne Schicht des Selens in nicht lichtempfindlicher Modifikation gebildet wird. Wir müssen betonen, daß wir die damaligen Versuche im Hochvakuum unter weitestgehender Vermeidung von *Hg*-Spuren durchgeführt haben, und eher glauben, daß die Vorbehandlung der Schweickertschen Zellen nicht die gleiche war wie die unserer Zellen. Auf den Einfluß von *Hg* kommen wir am Schluß dieser Mitteilung noch zurück.

In diesem Zusammenhange scheint es uns zweckmäßig, noch einen zweiten Punkt, in dem Schweickert mit uns nicht übereinzustimmen scheint, zu erörtern. Wir konnten früher nachweisen, daß bis auf die Bestäubung fertige, in Luft formierte Zellen beim Lagern im destillierten Wasser dessen Leitfähigkeit erhöhen. Schweickert konnte im Gegensatz zu uns diesen Befund nicht feststellen. Es geht jedoch aus seiner Arbeit nicht hervor, ob die von ihm benutzten Zellen überhaupt Selenoxyde an der Oberfläche haben konnten. Wir wiesen in der damaligen Mitteilung schon darauf hin, daß sich Zellen, bei denen die Oxydbildung an der Oberfläche verhindert wird, anders verhalten.

Die wesentlichen Ergebnisse bezüglich der Deckelektroden, über die wir in unseren früheren Mitteilungen berichteten, seien noch einmal kurz wiederholt:

[1]) Vgl. auch P. Görlich, Z. techn. Physik **16** (1935) 268. [2]) H. Schweickert, Z. Physik **109** (1938) 413.

1. *Pt* als Deckelektrode, kathodisch aufgestäubt, ergab die größten Empfindlichkeiten.

2. In allen bisher beobachteten Fällen durchlief der Photostrom in Abhängigkeit von der Lichtdurchlässigkeit der Deckelektrode ein Maximum.

3. Die Maxima lagen für den Fall a) des aufgestäubten *Pt* (Selenschicht in Luft formiert) bei 45% Lichtdurchlässigkeit, b) des aufgestäubten *Pt* (Selenschicht in N_2 formiert) bei 32·5% und c) des aufgestäubten oder aufgedampften *Ag* bei 16%.

4. Der Unterschied in der Lage der Maxima zwischen den *Ag*- und *Pt*-bedeckten Zellen wurde auf eine Selenidbildung des *Ag* zurückgeführt.

Auf Grund der letzten Aussage wurde vermutet, daß eine Steigerung der Empfindlichkeit durch Zwischenschichten erreicht werden müßte. Dazu ist aber die Kenntnis über das Verhalten weiterer Metalle als Deckelektrodenmaterial notwendig. Wir haben daher weitere Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Deckelektrodenmaterialien, vor allem selenidbildender Metalle, angestellt. Bei Verwendung selenidbildender Metalle hofften wir feststellen zu können, unter welchen Umständen eine Selenidbildung fördernd auf den Sperrschichteffekt wirken kann.

II. Verwendete Metalle.

Um die Darstellung des umfangreichen Materials übersichtlicher zu gestalten, sind auch in der vorliegenden Arbeit nur die Auswirkungen auf den Kurzschlußstrom (Photoeffekt) wiedergegeben. Von den übrigen Eigenschaften wurde unter anderen innerer Widerstand, Leerlaufspannung und spektrale Verteilung gemessen.

Auf Grund der eingangs erwähnten unterschiedlichen Ergebnisse in bezug auf die Art des Aufbringens der Deckelektrodenmaterialien mußte unterschieden werden zwischen aufgedampften und kathodisch aufgestäubten Deckelektroden. In Tabelle 1 sind die verwendeten Metalle und die Art ihres Aufbringens auf die Selenschicht angegeben.

Die Vorbehandlung der Selenschichten war in allen Fällen die gleiche[1]). Wir haben aus den schon früher angegebenen Gründen für jeden Einzelfall größere Stückzahlen hergestellt und untersucht.

[1]) Die Formierung geschah im N_2-Strom.

Tabelle 1. Die verwendeten Deckelektrodenmetalle.

Kathodisch aufgestäubt	Aufgedampft	Kathodisch aufgestäubt	Aufgedampft
Pt	—	*Sn*	*Sn*
Au	*Au*	*Sb*	*Sb*
Ag	*Ag*	—	*Bi*
Cu	*Cu*	—	*Mg*
Fe	*Fe*	—	*Pb*
Zn	*Zn*	—	*Mn*
Cd	*Cd*	—	*Te*

III. Ergebnisse mit verschiedenen Metallen als Deckelektrodenmaterial.

In den Fig. 1 und 2 sind einige der durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Kurven eingezeichnet. Die Kurven für *Pt* und *Ag* sind früher bereits mitgeteilt worden (loc. cit), so daß sich eine nochmalige Wiedergabe erübrigt. Auffällig ist die Kurve für *Cu*, die kein ausgeprägtes Maximum besitzt.

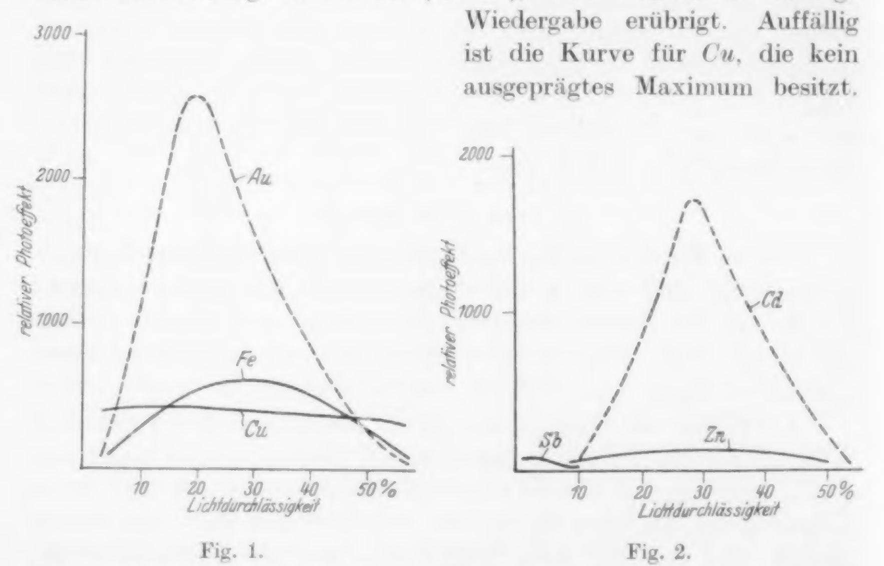


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 und 2. Zellenempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Lichtdurchlässigkeit kathodisch aufgestäubter Deckelektroden.

Die Fig. 3, 4, 5 und 6 zeigen die Verhältnisse, wie sie mit aufgedampften Deckelektroden erhalten wurden. Als Abszisse ist wie früher aus besonderen Gründen nicht die Schichtdicke, sondern die

Lichtdurchlässigkeit der Deckelektrode aufgetragen worden. Tabelle 2 enthält die bisher maximal erreichten Empfindlichkeiten (J_{max}) und die Lichtdurchlässigkeit in Prozent an der Stelle der Maxima. Wir rechnen bei der Messung beider Größen mit einem Fehler von etwa $\pm 5\%$.

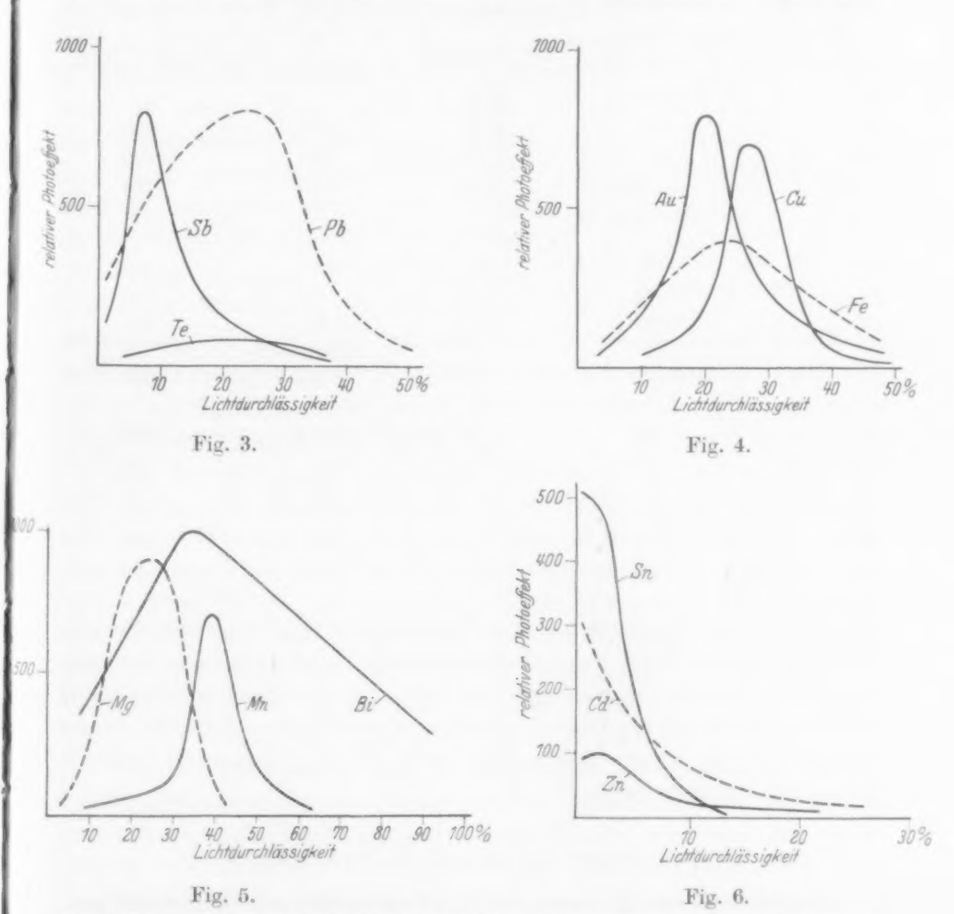


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 3 bis 6. Zellenempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Lichtdurchlässigkeit aufgedampfter Deckelektroden.

Als neues Resultat kann vermerkt werden, daß in einzelnen Fällen (*Cu*, *Zn*, *Sb*) die Verdampfung der Kathodenzerstäubung überlegen ist. Wir können damit die Erfahrungen von PRESTON[1]) bestätigen,

[1]) J. PRESTON, J. Instn. electr. Engr. **79** (1936) 424.

Tabelle 2. Maximale Empfindlichkeit (J_{max}) und Lichtdurchlässigkeit in Prozenten für J_{max}.

Deckelektrodenmetall	Kathodisch aufgestäubt		Aufgedampft	
	Durchl. für J_{max} %	J_{max} bel. Einheiten	Durchl. für J_{max} %	J_{max} bel. Einheiten
Pt	32·5	3700	—	—
Au	19·0	2600	20·0	800
Ag	16·0	2100	16·0	1400
Cu	kein ausgeprägtes Maximum	500	26·5	730
Fe	26·0	500	23·0	400
Zn	30·0	100	2·5	110
Cd	29·0	1700	0 (kein Maximum)	330
Sn	—	—	0 (kein Maximum)	520
Sb	1·5	60	7·5	800
Pb	—	—	24	800
Mn	—	—	39	700
Mg	—	—	25	900
Bi	—	—	34	1000
Te	—	—	20	80

obwohl wir im Vergleich zu den *Pt*-bestäubten Zellen nicht die von Preston mitgeteilten beachtlichen Erfolge feststellen konnten (vgl. hierzu die Tabelle 2). Es zeigt sich also, daß eine Sperrschicht nicht nur durch adsorbierte Gasschichten, sondern auch auf andere Weise gebildet werden kann. Wir wollen versuchen, experimentell weiteren Aufschluß darüber zu gewinnen.

IV. Ergebnisse mit *Cd*- und *Sn*-Deckelektroden.

Besonders bemerkenswert ist das Ergebnis, das an Zellen mit aufgedampften *Cd*- und *Sn*-Schichten erhalten wurde. Hier liegt erstmals der Fall vor, daß auch bei vergleichsweise sehr großen Schichtdicken bzw. geringen Lichtdurchlässigkeiten die Empfindlichkeit mit zunehmender Schichtdicke noch weiter ansteigt, ohne daß ein Maximum erreicht worden ist. Wir wollen annehmen, daß sich Cadmium- bzw. Zinnselenid mit Störzentren (Selen- oder Cadmium- bzw. Zinnstörstellen) bildet, welches lichtempfindlich ist. Nur die oberste

Schicht wird aus dem reinen aufgedampften Metall bestehen. Es ergibt sich nach diesen Vorstellungen etwa folgender Zellenaufbau (vgl. Fig. 7): Auf der Grundplatte G befindet sich die Selenschicht S_1. S_2 ist die Cadmium- bzw. Zinnselenidschicht mit Störstellen, wobei die Konzentration der Störstellen verschieden sein wird. Die Deckschicht D besteht aus dem reinen aufgedampften Metall. Von einer lokalisierten Sperrschicht kann man wohl in diesem Falle, unter Berücksichtigung unserer Vorstellungen, nicht sprechen. Interessant ist ein Vergleich zwischen aufgedampftem und kathodisch aufgestäubtem *Cd*. Bei kathodisch aufgestäubtem *Cd* tritt ein Empfindlichkeitsmaximum bei einer Lichtdurchlässigkeit der Deckelektrode von 29% auf (siehe Tabelle 2). Hier kann sich wegen der eingelagerten Gasatome eine Selenidschicht nur in geringem Maße ausbilden, und wir können wieder von einer lokalisierten Sperrschicht sprechen.

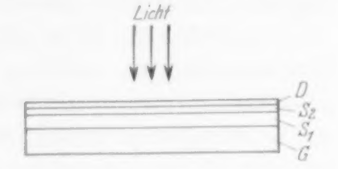


Fig. 7. Schema einer Zelle mit Zwischenschicht.

Zur Beurteilung der folgenden Versuche ist es zweckmäßig, das Aufbringen der Selenschicht auf die Grundplatte genauer zu beschreiben. Das Selen wird im geschmolzenen Zustand auf die Grundplatte aufgetragen und ungefähr 3 Minuten bei 120° C gepreßt. Wir wollen diese Zellen „nichtformierte“ Zellen nennen im Gegensatz zu den „formierten“ Zellen, die nach dem Preßvorgang eine bestimmte Zeit Temperaturen über 200° C im N_2-Strom ausgesetzt werden. Der Bahnwiderstand der nichtformierten Zellen wird daher nicht wesentlich größer sein als der Bahnwiderstand der formierten Zellen.

Es ist verständlich, daß die formierten Zellen größere Photoempfindlichkeiten im Vergleich zu den nichtformierten aufweisen müssen, wenn die Deckelektrode so aufgebracht wird, daß als Sperrschicht eine adsorbierte Gasschicht wirkt. Für die Größe der Photoempfindlichkeit des Selens ist eben die weitestgehende Umwandlung des Selens in die lichtempfindliche Modifikation notwendig. Nach den oben angegebenen Vorstellungen dürfte jedoch ein Unterschied hinsichtlich der Empfindlichkeit zwischen formierten und nichtformierten Zellen, die mit starken aufgedampften Cadmium- bzw. Zinnschichten bedeckt sind, nicht feststellbar sein, d. h. wenn man also eine Selenidschicht mit Störstellen als photoelektrisch wirksam ansieht. Der Versuch zeigt in der Tat, daß nichtformierte und formierte Selen-

schichten, die mit dicken Cadmium- bzw. Zinnschichten durch Verdampfung der Metalle versehen worden sind, keine Unterschiede in der Empfindlichkeit aufweisen. Das Ergebnis spricht also für unsere Vorstellungen. Eine solche Zelle dürfte in ihrer Empfindlichkeit auch nicht durch eine aufgestäubte *Pt*-Schicht verbessert werden können; denn die *Pt*-Schicht wird nur die Lichtdurchlässigkeit verringern. Auch diese Annahme konnte experimentell bestätigt werden.

Es schien uns notwendig, die in Fig. 6 für *Cd* angegebene Kurve weiterzuverfolgen, und zwar zunächst nach größeren Schichtdicken hin. Die Schichtdicke wurde in der Weise bestimmt, daß eine gleichzeitig im Verdampfungsraum angebrachte Glasplatte so lange mitbedampft

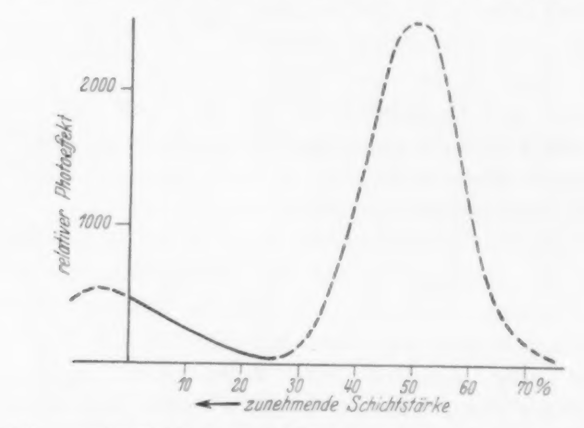


Fig. 8. Zellenempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Lichtdurchlässigkeit aufgedampfter *Cd*-Schichten.

wurde, bis die Lichtdurchlässigkeit der Glasplatte nur noch einige Prozent betrug. Während bei der darauffolgenden nächsten Verdampfung die Zellen im Verdampfungsgefäß verblieben, wurde die Glasplatte gegen eine noch unbedampfte ausgewechselt. Durch mehrere aufeinanderfolgende Verdampfungsprozesse der beschriebenen Art war es möglich, beliebig dicke und meßbare *Cd*-Schichten auf das *Se* aufzubringen. Diese Methode birgt eine Reihe von Fehlerquellen in sich. Wir haben daher den in Fig. 8 auf diesem Wege erhaltenen Kurvenabschnitt gestrichelt gezeichnet. Als sicheres Ergebnis können wir aber festlegen, daß die Kurve ein Maximum besitzt, und zwar bei einer solchen Dicke der *Cd*-Schicht, bei der die Schicht nicht mehr merklich lichtdurchlässig ist. Unsere oben

gemachten Annahmen stehen damit nicht im Widerspruch zum experimentellen Befund. Bei den *Sn*-Schichten liegen die Verhältnisse ebenso.

Ein unerwartetes Bild ergibt sich, wenn man andererseits zu geringeren Schichtdicken des aufgedampften *Cd* übergeht. Die Kurve (vgl. Fig. 8) steigt nach dem Durchlaufen eines Minimums wieder an, um nach Überschreiten eines zweiten Maximums stark abzufallen. Das zweite Maximum liegt wesentlich höher als das erste. Auch hier ist der Kurvenabschnitt wegen der größeren Fehler gestrichelt gezeichnet, und wir begnügten uns vorläufig mit dem qualitativen Ergebnis. Die sinnvollste Deutung dieses Ergebnisses scheint uns folgende zu sein: Ein Teil der *Cd*-Atome baut sich als Störstellen in die lichtempfindliche Selenschicht ein, während die oberflächlich angelagerten *Cd*-Atome zur Ableitung der ausgelösten Elektronen dienen. Wir erwarten nach dieser Deutung, daß formierte Selenschichten größere Empfindlichkeiten ergeben als nichtformierte. Es konnten auch tatsächlich an nichtformierten Zellen bisher nur Empfindlichkeiten erreicht werden, die den vierten Teil der Empfindlichkeit formierter Zellen ausmachten.

Untersuchungen mit *Sn* waren ohne Erfolg. Die *Sn*-Kurve zeigte kein zweites Maximum.

Interessant sind die Ergebnisse der nun angeschlossenen Versuche. Wenn man eine nichtformierte und mit dünner *Cd*-Schicht versehene Selenschicht noch einmal formiert, so ist eine Lichtempfindlichkeit nicht mehr festzustellen. Wir nehmen an, daß durch die Temperaturbehandlung beim zweiten Formierprozeß auch die zur Ableitung der Elektronen dienenden, oberflächlichen *Cd*-Atome als Störzentren in die Selenschicht aufgenommen worden sind, mithin also ein Abfließen der ausgelösten Elektronen nicht mehr stattfinden kann. Sorgt man jedoch dafür, daß die Bedingung, den Elektronen die Möglichkeit zum Abfließen zu geben, wieder erfüllt wird, so kann man erwarten, daß die Lichtempfindlichkeit erneut auftritt. Wir haben die Bedingung durch Aufstäuben von *Au* erfüllt und erhielten Empfindlichkeiten, die um $\approx 58\,\%$ höher lagen als die Empfindlichkeiten der in Tabelle 2 angeführten, mit *Au* bestäubten Zellen. Damit war sogleich auch eine Empfindlichkeit erreicht, die größer ist als die der bisher besten, mit *Pt* bestäubten Zellen. Wir glauben daher sagen zu dürfen, daß eine Steigerung der Photoströme allgemein durch Einlagern von geeigneten Störzentren in die Selenschicht möglich ist. Die von uns

gemachten Beobachtungen scheinen, soweit wir es übersehen können, nicht im Widerspruch zur Elektronendiffusionstheorie[1]) zu stehen.

V. Ergebnisse mit *Hg*.

Eine Ausnahmestellung scheint uns das *Hg* als Deckelektrodenmetall einzunehmen. Bringt man zunächst *Hg* durch Aufdampfen auf die Selenschicht auf, so kann keine Lichtempfindlichkeit der Zelle festgestellt werden. Das nachträgliche Aufstäuben eines Metalls bewirkt jedoch, daß das Element sofort lichtempfindlich wird. Wir haben auf Zellen, die mit *Hg* behandelt waren, *Au* aufgestäubt. Gegenüber den reinen *Au*-bestäubten Zellen ergibt sich kein Abfall der Empfindlichkeit (vgl. Fig. 9), nur eine Verschiebung des Maximums der Lichtdurchlässigkeit von 19% nach 23%. Wahrscheinlich liegen beim *Hg* die Verhältnisse ähnlich wie beim *Cd*, nämlich daß das *Hg* in der Selenschicht in Form von Störzentren verteilt ist.

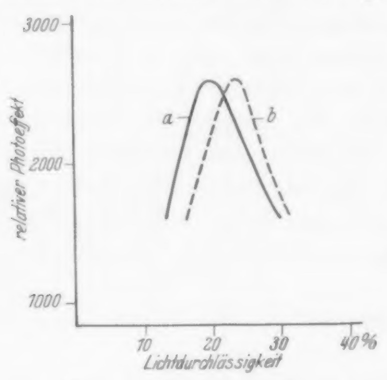


Fig. 9. Einfluß von *Hg* auf *Au*-bestäubte Zellen.

Um festzustellen, ob ein Einfluß von *Hg*-Dämpfen auf fertige, bestäubte oder bedampfte Zellen vorliegt, hatten wir bereits vor der Veröffentlichung SCHWEICKERTS (loc. cit.) eine Serie mit *Au* bestäubter und eine zweite Serie mit *Au* bedampfter Zellen im Vakuum starken *Hg*-Dämpfen ausgesetzt. Wir mußten feststellen, daß in keinem Falle eine Empfindlichkeitsverminderung eintrat, im Gegenteil, in den meisten Fällen war eine Steigerung der Empfindlichkeiten zu bemerken. Die Steigerung erreichte in einzelnen Fällen sogar Beträge bis zu mehreren 100%.

[1]) Vgl. zusammenfassende Darstellung: B. LANGE, Die Photoelemente und ihre Anwendung. 1936. S. 48ff.

Erzwungene und spontane Änderung der molekularen Ordnung im gedehnten Kautschuk.

(Kristalle und Schmelze im gedehnten Kautschuk[1]).)

Von

P. A. Thiessen und **W. Wittstadt.**

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 38.)

An gedehntem Kautschuk wird durch Messung der Doppelbrechung und der Röntgenreflexe die molekulare Ordnung bestimmt in Abhängigkeit von der Temperatur, vom Dehnungsbetrage sowie von Geschwindigkeit und Dauer der Streckungsvorgänge. Die dabei gewonnenen Erfahrungen führen zu dem Schluß, daß im gedehnten Kautschuk ein Mehrstoffsystem vorliegt, in dem innerhalb eines weiten Temperaturbereiches Kristalle und Schmelze in druckabhängigem Gleichgewicht stehen. Aus diesem Zusammenhang lassen sich wesentliche und charakteristische Eigenschaften des Kautschuks herleiten.

Einleitung.

Dem natürlichen Kautschuk liegt ein ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Formel $(C_5H_8)_x$[2]) zugrunde. Wenn auch die Anschauungen über die Größe der Moleküle noch geteilt sind[3]), so darf doch als sichergestellt gelten, daß der Grundkörper, der ungesättigte Kohlenwasserstoff, aus einem Gemisch verschiedener Polymerisationsstufen besteht[4]).

Bei mittlerer Temperatur und ohne mechanische Beanspruchung ist vulkanisierter und unvulkanisierter Kautschuk ein isotropes Glas. Im Röntgenlicht zeigt er das Diagramm einer amorphen Substanz (breiter, verwaschener Ring). Durch mechanische Verformung, insbesondere durch Dehnen wird Kautschuk anisotrop. Die Anisotropie

[1]) Vgl. die vorläufige Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 359. [2]) C. Harries, Untersuchungen über natürliche und künstliche Kautschukarten. Berlin 1919. [3]) Pummerer und Mitarbeiter in: Memmler, Handbuch der Kautschukwissenschaften. Leipzig 1930. S. 259ff. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. S. 401. [4]) C. O. Weber, Ber. dtsch. chem. Ges. **33** (1909) 779. W. A. Caspari, J. Soc. chem. Ind. London **32** (1913) 1041. H. Feuchter, Kolloid-Beih. **20** (1925) 434. R. Pummerer und A. Koch, Liebigs Ann. Chem. **438** (1924) 294. R. Pummerer und H. Pahl, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 2152. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **40** (1926) 58.

äußert sich im Auftreten einer optischen Doppelbrechung[1]) sowie eines Röntgenfaserdiagramms[2]), welches den amorphen Ring ablöst. Daraus folgt eine Orientierung der Moleküle und Einordnung in ein Raumgitter, dessen Vermessung mehrfach durchgeführt worden ist[3]) und eine rhombische Struktur als wahrscheinlich erkennen läßt.

Durchführung und Leistungsfähigkeit der Untersuchungsmethoden.

Es stellt sich im Laufe der Versuche heraus, daß gleichlaufende Untersuchungen im polarisierten Licht und im Röntgenlicht die Erkenntnis der Ordnungsvorgänge und weiterhin des Wesens der elastischen Verformung erheblich fördert. Denn die Ergebnisse der Messung im polarisierten Licht und die Befunde im Röntgenlicht ergänzen sich wechselseitig. Für die Untersuchungen im polarisierten Licht ist Voraussetzung, daß ein einigermaßen durchsichtiger Kautschuk vorliegt. Die folgende Gegenüberstellung der beiden Methoden kennzeichnet ihre verschiedene Leistungsfähigkeit und ihre Vor- und Nachteile.

Die Befunde der Reflexion von Röntgenlicht gestatten tiefgehende Aufschlüsse über die Veränderung, die die räumliche Anordnung der Moleküle im Verlauf der Dehnung erfährt. Weiterhin lassen sie Einblicke in den Mechanismus der Orientierung zu. Sie sind unabhängig von der optischen Durchsichtigkeit des Materials. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode beginnt aber erst bei einem verhältnismäßig hohen Dehnungsbetrage. Nachteilig ist ferner, daß Röntgenaufnahmen Zeiten in Anspruch nehmen, während deren fortlaufende Veränderungen im Präparat möglich sind. Das Röntgendiagramm stellt in diesem Falle eine Integration dar über alle Zustände, die der Kautschuk während der Dauer der Aufnahme durchläuft. Außerdem ist eine quantitative Bestimmung der Anisotropie, also des geordneten Anteils, mit Schwierigkeiten verknüpft. Denn die Diagramme müssen dazu unter sehr strengen experimentellen Voraussetzungen photometrisch vermessen werden und können erst dann ausgewertet werden.

[1]) P. v. Bjerkén, Ann. Physik **43** (1891) 808, 818. P. Rossi, Beibl. Ann. Physik **35** (1911) 206, 264; **36** (1912) 67. M. Kröger, Kolloid-Z. **45** (1928) 46. H. Zocher, Kautschuk **8** (1929) 173. W. C. Geel und J. G. Eymers, Z. physik. Chem. **3** (1929) 240. [2]) J. R. Katz, Naturwiss. **13** (1925) 411. Ausnahmen vgl. K. H. Meyer, C. Ferri und W. Hohenemser, Kautschuk **11** (1935) 92. [3]) H. Mark und G. v. Susich, Kolloid-Z. **46** (1928) 11. K. H. Meyer und W. Lotmar, Wien. Mh. Chem. **69** (1936) 115. E. Sauter, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 405.

Einige dieser Nachteile vermeidet die Beobachtung im polarisierten Licht. Schon der Umstand, daß ein wenig gedehnter Faden eine Anisotropie erkennen läßt, die, etwa mittels eines BABINET-Kompensators, nach ihrem Vorzeichen und nach ihrer Größe ohne Verzögerung gemessen werden kann, zeigt die große Empfindlichkeit dieser Methode. Durch diese Momentanmessung ist man in der Lage, auch kurzzeitige Anisotropieänderungen schnell und sicher zu erfassen. Gerade die Möglichkeit, eine Veränderung der Anisotropie an Hand der Doppelbrechungsmessung lückenlos verfolgen zu können, gibt ein geschlossenes Bild von dem Verlauf der Orientierung, während die Röntgenmethode wesentlich weniger Punkte der einzelnen Orientierungszustände zu erfassen gestattet.

Die Notwendigkeit der gleichzeitigen Anwendung beider Methoden ergibt sich aus folgenden Gründen: Der als Gesamtdoppelbrechung gemessene Betrag setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen. Diese sind die Zwangsdoppelbrechung und die Eigendoppelbrechung. Die Zwangsdoppelbrechung wird hervorgerufen durch die mechanische Verformung des anfänglich isotropen amorphen Körpers und läßt sich verfolgen bis zum Eintreten der gittermäßigen Orientierung.

Mit beginnender Kristallisation überlagert sich die Eigendoppelbrechung der Kristalliten. Dabei geht ein gewisser Anteil der zwangsdoppelbrechenden Substanz in gittermäßige Ordnung über. In diesem Fall ist also die beobachtete Zunahme die Differenz zwischen der mittleren Eigendoppelbrechung der Kristallite und der dem nicht kristallinen Anteil zukommenden Zwangsdoppelbrechung. Diese kann danach in Beziehung gebracht werden zu der Menge der kristallisierten Phase.

Wenn auch eine völlige Trennung der Zwangs- und der Eigendoppelbrechung nicht möglich ist, so liefert doch die Vereinigung der röntgen- und polarisationsoptischen Untersuchung eine für die Klärung wesentlicher Fragen ausreichende experimentelle Sicherheit.

Die Vereinigung der beiden Methoden läßt weiterhin erkennen, ob die gerichteten Kristalliten in dem gedehnten Kautschukfaden gegeneinander regellos verdreht, also in ihren verbleibenden Freiheitsgraden völlig ungeordnet um die Faserachse liegen. Man hat nämlich zu erwarten, daß einem Kristalliten rhombischer Struktur ein dreiachsiges Indexellipsoid zugeordnet ist, daß die Doppelbrechung also zweiachsig ist. Bei einer höheren Orientierung der Kristalliten ließe sich demnach auch eine verschieden hohe Doppelbrechung beobachten, je nachdem, in welcher Richtung die An-

isotropiemessung vorgenommen wird. Da eine vollständige dreidimensionale Ausrichtung der Kristalliten nicht ohne weiteres mit Sicherheit zu erreichen ist, wurde zur Erzielung einheitlicher Voraussetzungen Wert gelegt auf eine völlige Unordnung der Kristalliten um die Faserachse, die dann allerdings nur einen mittleren, aber definierten Betrag der Eigendoppelbrechung beobachten läßt. Aus diesem Grunde wurde der Querschnitt der Präparate derart gewählt, daß er nicht allzusehr von einer quadratischen Form abwich, und durch Faseraufnahmen im Röntgenlicht die Richtungsunabhängigkeit des Reflexbildes bei der Einstrahlung senkrecht zur Faserachse festgestellt.

Als Material für die Untersuchungen wurde ein schwach vulkanisierter weicher Kautschuk verwendet[1], da ein unvulkanisierter Kautschuk Fließerscheinungen zeigt[2], die sich weder vermeiden noch in ihren Auswirkungen übersehen lassen. Dadurch können unerwünschte Nebeneffekte die wahren Ergebnisse fälschen. Trotzdem dürfen die am Vulkanisat beobachteten Erscheinungen, soweit die Kristallisation zur Erörterung steht, in den wesentlichen Zügen auf das unvulkanisierte Material übertragen werden.

Denn das Wesen der elastischen und der Anisotropieerscheinungen ist bei beiden Produkten das gleiche, wenn auch beim Vulkanisat ein höherer Dehnungsbetrag notwendig ist, um das Faserdiagramm hervorzurufen. Die Faserdiagramme selbst sind aber gleich in Lage, Zahl und Intensitätsabstufung der Reflexe[3]. Dies beweist, daß die Struktur der Kristalle nicht maßgeblich verschieden sein kann.

Weiter läßt sich daraus folgern, daß die Vorgänge der Anisotropieerscheinungen nach dem gleichen Grundprinzip verlaufen.

Messungen der optischen Anisotropie.

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der Doppelbrechung[4]) vom Dehnungsbetrag bei Dehnung mit gleichmäßiger Geschwindigkeit; die

[1]) An dieser Stelle möchten wir den Continental-Gummiwerken unseren Dank aussprechen für die Herstellung der Filme, insbesondere Herrn Direktor Dr. Weil und Herrn Dr. W. Overbeck dafür, daß sie bei der Herstellung alle unsere Sonderwünsche berücksichtigen ließen. Näheres über die Präparate findet sich im experimentellen Teil. [2]) R. Rosbaud und E. Schmid, Z. techn. Physik **9** (1928) 98. Vgl. auch K. H. Meyer, Naturwiss. **26** (1938) 199. [3]) K. H. Meyer und H. Mark, Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930. S. 203. [4]) Eine Erläuterung des Maßstabes der Doppelbrechung erfolgt bei der Beschreibung des experimentellen Teiles.

Temperatur ist 20° C. Sofort nach Beginn der Dehnung tritt eine meßbare optische Anisotropie auf. Im weiteren Verlauf nimmt die Doppelbrechung stetig zu bis in das Dehnungsgebiet von 250 bis 300%. Von hier ab ändert sich die Richtung der Kurve. Gleichzeitig mit dieser Richtungsänderung der Doppelbrechungskurve treten im Röntgendiagramm die ersten Andeutungen einer gittermäßigen Orientierung auf. Von diesem Gebiet ab laufen die Doppelbrechungswerte und die Zunahme der Klarheit der Reflexe symbath mit dem Dehnungsbetrag[1]). Die Reflexe des Gitters treten bei weiterer Dehnung deutlich hervor und nehmen in ihrer Intensität auf Kosten des

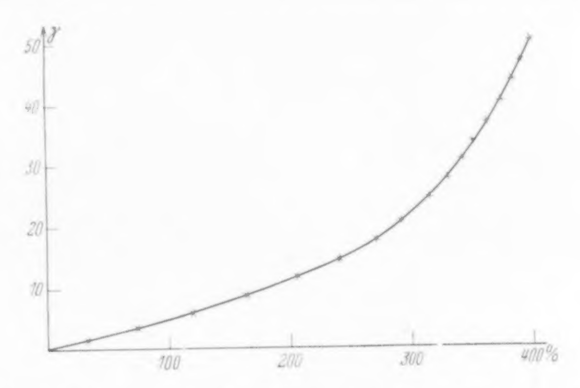


Fig. 1. Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Dehnungsgrad. Dehnung um 400% in 8'53 Minuten. Abszisse: Dehnungsgrad in Prozent der ursprünglichen Länge. Ordinate: Doppelbrechung in Ordnungen *Na*-Licht berechnet auf jeweils 1 mm Dicke. Temperatur 20°.

amorphen Halos zu. Die Doppelbrechung wächst von hier ab mit wesentlich größerer Geschwindigkeit als im Anfang. Fig. 2 stellt ein Röntgendiagramm dar, welches von einem stark gedehnten vulkanisierten Kautschukfaden erhalten wurde.

Diese Orientierungserscheinungen sind im weiten Maße reversibel. Die Umkehrbarkeit dieser Vorgänge wird bei natürlichem Kautschuk gestört durch Fließ- und Verzögerungserscheinungen, die nach längerer mechanischer Beanspruchung zu einer dauernden Verformung führen. Bei vulkanisiertem Kautschuk sind diese Erscheinungen in einem

[1]) Vgl. dazu: H. Zocher, loc. cit. W. C. Geel und J. G. Eymers, loc. cit. E. H. Hauser und H. Mark, Kolloid-Beih. **22** (1926) 63. Kolloid-Z. (Ambronn-Festschrift) **1926**, 64.

weiten Temperaturgebiet geringfügig und können vernachlässigt werden[1]).

Die Kurve in Fig. 1 gibt noch nicht die wahre Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Dehnungsbetrag wieder, sie gibt zunächst nur eine durch die Art der Messung beeinflußte, von mehreren Variablen

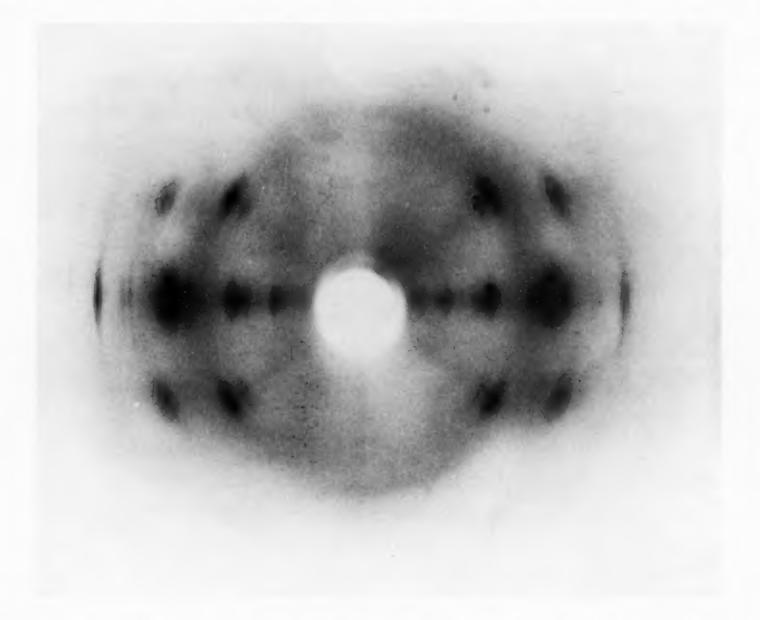


Fig. 2. Röntgendiagramm eines um 550% gedehnten vulkanisierten Kautschukfadens. Aufgenommen mit *FeK*-Strahlung. Seemann-Röntgenkammer mit Nullstrahlblende, Durchmesser 114·4 mm. Belichtungszeit 40 Stunden. Die inneren Äquatorinterferenzen entsprechen den vermuteten, bisher nicht aufgefundenen ersten Ordnungen, deren Lage von Mark und v. Susich berechnet ist.

abhängige Beziehung zwischen Doppelbrechung und Dehnung, die Aufgliederung des Vorganges ist indes möglich und soll im folgenden begründet werden.

Spontane Änderung der molekularen Ordnung.

Nach den bisherigen Erfahrungen schien der Ordnungsvorgang nach Abschluß der Dehnung, oder zum mindesten ganz kurz nach-

[1]) Da sich Messung und Verfolgung der Anisotropie meist über längere Zeit erstrecken, kann bei natürlichem Kautschuk das Fließen eine erhebliche Verfälschung der Meßwerte hervorrufen.

her[1]) beendet zu sein. Daraus wäre zu erwarten, daß der Betrag der Doppelbrechung, der an einem schnell gedehnten Kautschukband beobachtet wird, konstant bleibt. Tatsächlich nimmt die Doppelbrechung oberhalb einer bestimmten Dehnung freiwillig zu[2]). Diese Zunahme erfolgt in den ersten Minuten mit einer hohen Geschwindigkeit und klingt allmählich ab, kann aber nach mehreren Stunden noch beobachtet und gemessen werden. Die Änderung der Anisotropie nach Abschluß des Streckvorganges (spontane Orientierung)

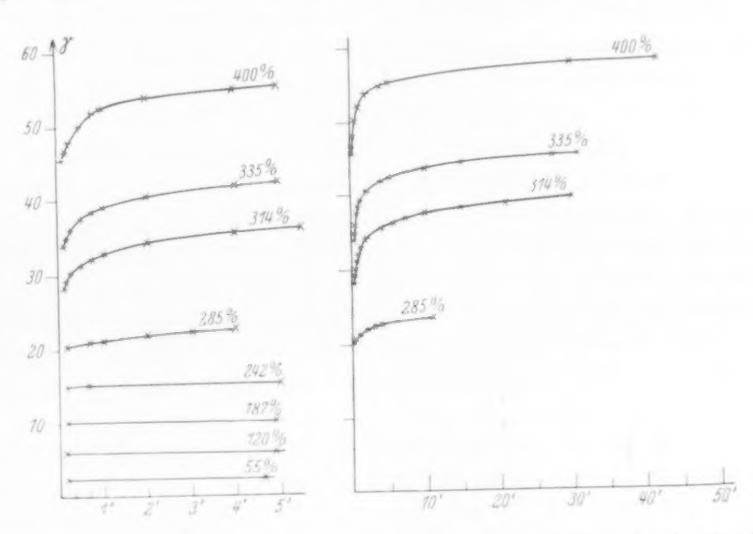


Fig. 3. Spontane Änderung der Doppelbrechung mit der Zeit nach schneller Dehnung; gemessen bei verschiedenen Dehnungsbeträgen. Abszisse: Zeit in Minuten (zwei verschiedene Maßstäbe). Ordinate: Doppelbrechung in Ordnungen *Na*-Licht für 1 mm Dicke. Parameter: Dehnungsbeträge. Temperatur 20°.

wurde bestimmt nach verschiedenen Endbeträgen der vorausgegangenen Dehnung (Vorspannung). Fig. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Doppelbrechung nach Abschluß des Streckungsvorganges bei verschiedenen Dehnungsbeträgen und konstanter Temperatur.

Bei den Versuchen, die zu den Diagrammen der Fig. 3 führten, wurden die Präparate in eine Streckvorrichtung (siehe unten) eingebracht, nach Ausgleich der Temperatur in etwa 3 Sekunden schnell

[1]) M. F. Acken, W. E. Singer und W. P. Davey, Ind. Engng. Chem. **24** (1932) 54. J. D. Long, W. E. Singer und W. P. Davey, Ind. Engng. Chem. **26** (1934) 543. [2]) Vorversuche vgl. W. Wittstadt, Diss. Göttingen 1933.

gedehnt und festgehalten. Die Temperatur der Dehnkammer ist während der ganzen Versuchsdauer konstant.

Es zeigt sich, daß ein bestimmter Betrag der Anisotropie sofort erreicht wird. Bei Dehnungsbeträgen bis zu 285% bleibt der Wert der Doppelbrechung nach Abschluß der Streckung unverändert. Oberhalb dieses Gebietes nimmt die spontane Doppelbrechung zuerst schnell zu, um sich mit abnehmender Geschwindigkeit nach Stunden einem Endwert zu nähern.

Diese freiwillige Zunahme der Doppelbrechung hat ihren Grund in einer spontanen Nachorientierung der Moleküle. An einer Reihe von Röntgendiagrammen, die nach beendeter Dehnung bei möglichst kurzen Belichtungszeiten aufgenommen wurden, äußert sich diese Erscheinung in einer zunehmenden Klarheit der Reflexe. Diese nehmen dabei auf Kosten des verwaschenen Ringes (Halo) an Intensität zu, ohne im übrigen ihre Lage zu verändern. Die röntgenographische Beobachtung dieser mit der Zeit erfolgenden freiwilligen Einordnung in das Gitter ist am deutlichsten bei einem Dehnungsbetrag, der wenig über dem Gebiet liegt, bei dem die ersten Andeutungen einer zeitlichen Änderung der Doppelbrechung gefunden werden. Hier ruft die Ausbildung der scharfen Gitterreflexe im amorphen Halo den größten Kontrast hervor.

Man könnte im ersten Augenblick versucht sein, die freiwillige Zunahme der Doppelbrechung und der Gitterinterferenzen als Verzögerung aufzufassen, die bedingt wird durch einen langsamen Temperaturausgleich zwischen der Temperatur der Kammer einerseits und der des Fadens, die im Augenblick der Dehnung zunimmt. Der bei der Dehnung zu beobachtende Temperaturanstieg ist indes dafür zu klein, außerdem erfolgt der Wärmeausgleich der dünnen Präparate mit der Umgebung in sehr kurzer Zeit, wie orientierende Versuche bewiesen haben.

Die freiwillige Zunahme der Doppelbrechung ist nach den Paralleluntersuchungen im Röntgenlicht bedingt durch eine gittermäßige Orientierung der Moleküle und entspricht einer Kristallisation, deren Auftreten und Ablauf bedingt ist durch den Grad der Vorspannung.

Diese Erscheinungen lassen sich erklären als eine aus der Schmelze erfolgende Kristallisation, deren Verlauf durch Druck stark beeinflußbar ist[1]). Mit dem Zug nach einer Dimension ist eine gewisse

[1]) E. Wöhlisch und R. du Mesnil de Rochemond (Z. Biol. 85 (1926) 406) hatten bereits aus Analogiegründen im Anschluß an Beobachtungen bei den Kollagen-

Druckwirkung nach den beiden anderen Dimensionen verknüpft (Zunahme der Dichte beim Dehnen). Die Wirkung der Spannung darf nicht ohne weiteres der eines Druckes gleichgesetzt werden, da durch das Anlegen der Spannung eine Dehnung erfolgt, bei der die Moleküle eine Ausrichtung erfahren. Man könnte diese Ausrichtung mit dem gleichen Recht als das wirksame Prinzip der Kristallisation betrachten wie die Wirkung des Druckes.

Einfluß des Druckes auf die Kristallisation.

Den Druckeinfluß auf die Kristallisation von Naturkautschuk bestätigt eine Untersuchung von THIESSEN und KIRSCH[1]). Dabei konnte die Kristallisationstemperatur von unvulkanisiertem Kautschuk durch allseitigen Druck, der eine Vororientierung vermied, um mehrere Grade erhöht werden. Daraus läßt sich erkennen, daß die Vororientierung zwar beschleunigend, aber offenbar nicht auslösend auf die Kristallisation wirkt. Damit Kristallisation eintreten kann, ist ein bestimmter Minimaldruck erforderlich. Die Menge des aus der Schmelze gebildeten kristallisierten Anteils hängt dann ab von der Größe des Druckes, also der Vorspannung. Es besteht ein Gleichgewicht Kristall—Schmelze. Dieses verschiebt sich mit höheren Drucken zugunsten der Neubildung oder des Wachstums von Kristalliten. Bei Abnahme der Spannung sinkt auch die Menge des kristallisierten Anteils und die amorphe Schmelze bildet sich zurück.

Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit auf die molekulare Ordnung.

Wenn die Einstellung eines Gleichgewichtes vorliegt, muß es belanglos sein, ob diese mechanische Beanspruchung momentan oder erst nach langsamer Steigerung bis zu diesem Betrag erfolgt. Die Menge der kristallisierten Substanz und damit die Schärfe und

umwandlungen einen Druckeinfluß auf die Lage von Gleichgewichten zweier Kautschukmodifikationen vermutet (vgl. E. WÖHLISCH, Naturwiss. **26** (1938) 380). K. HESS, C. TROGUS und K. DZIENGEL, Liebigs Ann. Chem. **501** (1933) 62. Verfasser deuten die beim Dehnen des Kautschuks auftretende Kristallisation durch eine Druckwirkung der Wände der Latextropfen auf den Tropfeninhalt. Der Einfluß der Wände der Latextropfen dürfte aber nicht ausschlaggebend sein, da auch nach völliger Zerstörung des Gefüges der Latextropfen durch Mastizieren oder Lösen und Umfällen ein beim Dehnen kristallisierendes Material erhalten werden kann.

[1]) P. A. THIESSEN und W. KIRSCH, Naturwiss. **26** (1938) 387.

Intensität der Röntgeninterferenzen gegenüber dem amorphen Halo wurde tatsächlich unabhängig gefunden von der Geschwindigkeit, mit der die Dehnung erfolgt.

Eine Serie von vulkanisierten Kautschukfäden wurde mit völlig gleichförmiger Geschwindigkeit bei Zimmertemperatur im Verlauf von 60 Tagen um 400% gedehnt. Gleichzeitig mit dem Beginn dieses Versuches wurden Vergleichspräparate schnell auf den gleichen Endbetrag gestreckt und unter den gleichen äußeren Bedingungen aufbewahrt wie die der langsamen Dehnung unterworfenen Präparate. Nachdem die langsam gedehnten Fäden die Dehnung von 400% erreicht hatten, wurden Röntgenaufnahmen von beiden Serien gemacht. Die Diagramme ließen aber keinen Unterschied in Schärfe und Intensität der Reflexe erkennen. Die endgültige Orientierung ist demnach unabhängig von der Geschwindigkeit, mit der die Dehnung erfolgt.

Temperaturabhängigkeit des Ordnungszustandes.

Es war zu erwarten, daß die Lage eines Gleichgewichtes, welches eine solche Druckabhängigkeit zeigt, maßgeblich beeinflußt wird durch die Temperatur, bei der die Dehnung erfolgt. Es war somit naheliegend, die Untersuchung der spontanen Zunahme der Orientierung in verschiedenen Temperaturgebieten vorzunehmen. Die Versuche wurden ausgeführt bei 20°, 40° und 60°. Die Messung erfolgt in der gleichen Weise wie oben beschrieben. Während im Gebiet niedriger Dehnungsbeträge keine wahrnehmbare Temperaturabhängigkeit vorliegt, ist sie sehr bedeutend bei hohen Dehnungsbeträgen. Es ergibt sich, daß der Beginn der spontanen Orientierung bei höherer Temperatur nach höheren Dehnungsbeträgen verschoben wird. Gleichzeitig fällt der Betrag der Doppelbrechungszunahme mit steigender Temperatur (Fig. 4).

Der Verlauf der Kurven zeigt, daß bei höherer Temperatur die Zunahme der Doppelbrechung im Anfang mit größerer Geschwindigkeit erfolgt, sie klingt jedoch wesentlich schneller ab. Der Endwert, dem die Doppelbrechung zustrebt, wird also in kürzerer Zeit erreicht als bei niedrigen Temperaturen.

Dies bedeutet, daß die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung erhöht wird durch die Steigerung der Temperatur. Die Erscheinung findet ihre Erklärung in der Erhöhung der Beweglichkeit der Moleküle und der damit verbundenen Erniedrigung der Viscosität.

Die Moleküle haben so Gelegenheit, in kürzerer Zeit die ihnen energetisch zukommende Lage einzunehmen.

Die Untersuchungen im Röntgenlicht bestätigen diese Befunde der Doppelbrechungsmessungen. Bei höheren Temperaturen ist ein höherer Dehnungsbetrag notwendig, um das Faserdiagramm auszubilden[1]). Der erforderliche kleinste Dehnungsbetrag liegt in jedem Fall in dem Gebiet, bei dem die spontane Zunahme der Doppelbrechung gefunden wird.

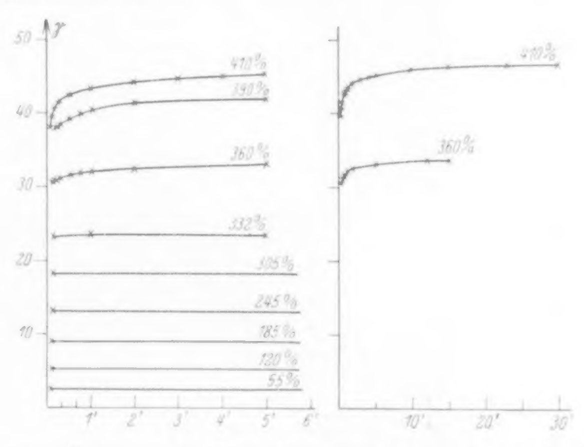


Fig. 4. Spontane Änderung der Doppelbrechung mit der Zeit nach schneller Dehnung; gemessen bei verschiedenen Dehnungsbeträgen. Abszisse: Zeit in Minuten (zwei verschiedene Maßstäbe). Ordinate: Doppelbrechung in Ordnungen *Na*-Licht für 1 mm Dicke. Parameter: Dehnungsbeträge. Temperatur 40°.

In Fig. 5 sind die Einzelmessungen der Doppelbrechung bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Dehnungsbetrag aufgetragen. Die 1 Minute und 5 Minuten nach Abschluß der Dehnung gewonnenen Kurven zeigen die spontane Orientierung. Die bei niedrigen Dehnungsbeträgen gemessene Anisotropie ist eine reine Zwangsdoppelbrechung. Sie zeigt unter den gewählten Versuchsbedingungen keine meßbare Temperaturabhängigkeit und nimmt nach Abschluß der Streckung nicht zu. Dies würde bedeuten, daß die mittlere Lage der Moleküle, welche den gemessenen Doppelbrechungsbetrag bestimmt, durch eine Temperaturerhöhung bei festgehaltener Dehnung nicht verändert wird. Wenn die gemessene

[1]) Vgl. G. v. Susich, Naturwiss. **18** (1930) 915.

Spannung dabei einen höheren Wert liefert, kann das ohne weiteres mit einer Erhöhung der Temperaturbewegung in Einklang gebracht werden, in Übereinstimmung mit den Betrachtungen von MEYER, SUSICH, VALKÓ[1]), MEYER, FERRI, HOHENEMSER[2]), KUHN[3]), MARK und GUTH[4]). Dagegen besteht eine starke Temperaturabhängigkeit in Gebieten, in welchen spontane Orientierung beobachtet werden kann.

Um bei höherer Temperatur die gleiche gittermäßige Anordnung zu erreichen, muß ein höherer Druck, also ein höherer Dehnungs-

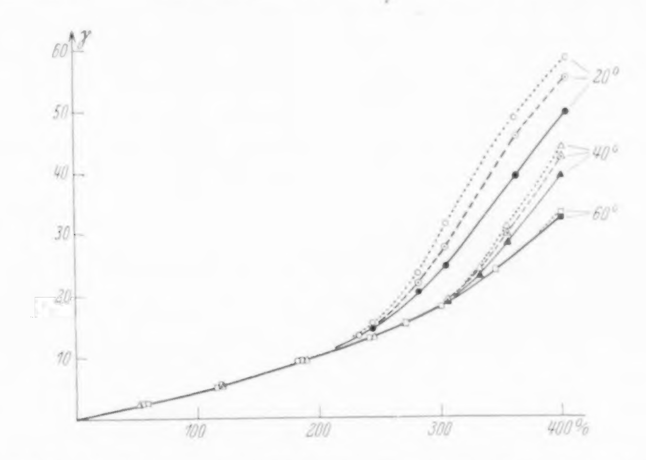


Fig. 5. Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Dehnungsbetrag bei den Temperaturen 20°, 40°, 60°. Die Kurven sind zusammengesetzt aus Einzelmessungen bei schneller Dehnung. Die stark ausgezogenen Kurven geben die Werte 10 Sekunden nach schneller Dehnung, die langgestrichelten Kurven die nach 1 Minute, die punktierten Kurven die nach 5 Minuten erhaltenen Werte. Abszisse: Dehnungsbetrag. Ordinate: Doppelbrechung in Ordnungen *Na*-Licht bezogen auf 1 mm Dicke. Parameter: Temperatur und Zeit nach schneller Dehnung.

betrag aufgewandt werden. Der Abstand der gestrichelten und punktierten Kurven von der ausgezogenen Linie in Fig. 5 gibt größenordnungsmäßig ein Bild der Geschwindigkeit der spontanen Orientierung an.

---

[1]) K. H. MEYER, G. v. SUSICH und E. VALKÓ, Kolloid-Z. **59** (1932) 208. [2]) K. H. MEYER, C. FERRI und W. HOHENEMSER, Kautschuk **11** (1935) 88. [3]) W. KUHN, Kolloid-Z. **76** (1936) 258. [4]) H. MARK und E. GUTH, Naturwiss. **25** (1937) 353.

Der Schmelzvorgang im gedehnt kristallisierten Kautschuk.

Anschließend an diese Vorstellungen wurde versucht, durch Verfolgung des Schmelzverlaufes zu entscheiden, ob die kristallisierte Substanz stofflich einheitlich ist, oder ob sie verschiedene kristallisierte Komponenten enthält.

Untersucht wurde die Änderung der optischen Anisotropie mit der Temperatur bei jeweils konstanter Dehnung. Der vulkanisierte Kautschukfaden wurde bei 20° um 395 % gedehnt und die Einstellung

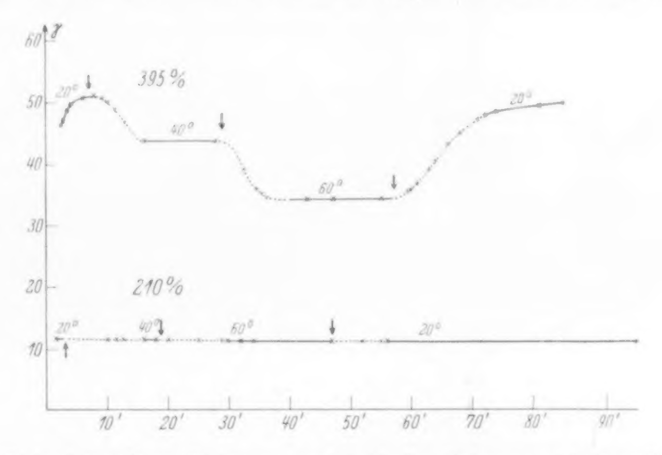


Fig. 6. Verlauf der Doppelbrechung nach schneller Dehnung und darauffolgender Erhitzung und Abkühlung. Die stark ausgezogenen Kurven sind bei konstanter Temperatur gemessen, die Pfeile geben den Zeitpunkt an, in dem die Erhitzung oder Abkühlung beginnt. Die punktierten Kurven geben die Werte während der Temperaturveränderungen an. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: Doppelbrechung in Ordnungen *Na*-Licht, bezogen auf 1 mm Dicke. Parameter: Dehnungsbeträge und Temperatur.

der zugehörigen Orientierung abgewartet. Nachdem die Doppelbrechung bei 20° ihren Endwert nahezu erreicht hatte, wurde die Temperatur auf 40° erhöht und über längere Zeit konstant gehalten. Anschließend wurde die Temperatur auf 60° gesteigert und wiederum konstant gehalten. Es zeigt sich (Fig. 6), daß eine Steigerung der Temperatur zu einem kontinuierlichen Rückgang der Doppelbrechung führt. Der Betrag der Doppelbrechung ändert sich nicht, wenn die jeweils eingestellte Temperatur konstant gehalten wird. Bei Erniedrigung der Temperatur erwies sich die Änderung der Doppelbrechung als reversibel. Die Temperatur wurde auf 20° erniedrigt und konstant

gehalten. Da die Wiedereinordnung in das Gitter in endlicher Zeit erfolgt, war es notwendig, die Einstellung des Endwertes abzuwarten. Die Doppelbrechung nahm mit abnehmender Geschwindigkeit zu, erreichte aber nach einiger Zeit völlig ihre ursprüngliche vor der Erhitzung gemessene Größe.

Ein um 210% gedehnter Kautschuk zeigte in diesem Temperaturintervall keine Änderung der Doppelbrechung mit der Temperatur.

In Fig. 7 sind die Werte der Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Erhöhung der Temperatur bedingt kontinuierliche Abnahme der Doppelbrechung.

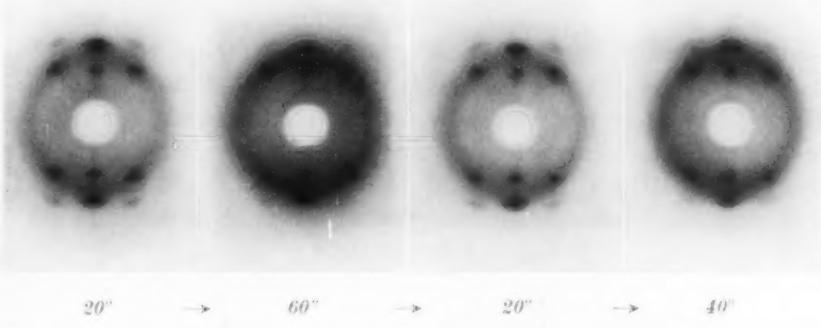
Fig. 7. Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Temperatur. Die Werte der Doppelbrechung sind aus Fig. 6 entnommen. Abszisse: Temperatur. Ordinate: Doppelbrechung in Ordnungen *Na*-Licht bezogen auf 1 mm Dicke.

Zur weiteren Klärung wurde ein entsprechender Versuch unter den analogen Bedingungen, jedoch röntgenographischer Verfolgung des Ordnungsvorganges unternommen. Ein Vergleich der bei 20°, 40° und 60° aufgenommenen Diagramme zeigt, daß bei Erhöhung der Temperatur entsprechend der Abnahme der Doppelbrechung eine Zunahme des Halos auf Kosten der scharfen Reflexe erfolgt. Auch hier war die Änderung der Diagramme reversibel. Nach Abkühlung des Kautschukfadens hatten die scharfen Gitterreflexe die gleiche Intensität wiedererlangt, die sie vor Beginn der Erhitzung aufwiesen. Fig. 8 zeigt Röntgendiagramme eines um 400% gedehnten Kautschuks, die bei einem etwas anderen Temperaturverlauf gewonnen wurden. Das bei 20° aufgenommene Präparat wurde auf 60° erhitzt, nach der Aufnahme wieder auf 20° abgekühlt und nach einer weiteren Aufnahme auf 40° erhitzt.

Die beiden bei 20° aufgenommenen Diagramme sind gleich; bei 60° ist der amorphe Ring wesentlich verstärkt auf Kosten der Intensität der scharfen Reflexe. Das bei 40° aufgenommene Diagramm nimmt eine Mittelstellung ein und verdeutlicht das kontinuierliche Aufschmelzen der scharfen Interferenzen.

Diese Ergebnisse führen zu der Auffassung, daß bei gleichem Druck innerhalb eines großen Temperaturbereiches einer definierten Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen kristallisierter Substanz und amorpher Schmelze zukommt.

Aus der Art der Temperaturabhängigkeit der Anisotropie ergibt sich die Folgerung, daß der Kautschuk keinen einheitlichen Körper darstellt. Ein einheitlicher Körper müßte einen scharfen Schmelzpunkt haben. Bei einer Erhöhung des Druckes könnte sich in diesem Falle wohl die Temperatur ändern, bei der das Aufschmelzen erfolgt, aber der Vorgang des Schmelzens dürfte sich nicht über ein so großes



20° → 60° → 20° → 40°

Fig. 8. Einfluß der Änderung der Temperatur auf das Röntgendiagramm eines um 400% gedehnten vulkanisierten Kautschukfadens. Aufgenommen bei 20°, 60°, 20°, 40°. *CuK*-Strahlung, Kammerdurchmesser 57·2 mm, Belichtungszeit 30 Minuten. Die Aufnahmen wurden unter gleichen Bedingungen hergestellt und gemeinsam kopiert.

Temperaturintervall ausdehnen. Beim gestreckten Kautschuk kann das große Schmelzintervall am einfachsten so erklärt werden, daß die Kristalle verschiedene Schmelzpunkte aufweisen. Das Vorkommen solcher Kristalle ist dadurch bedingt, daß im Kautschuk verschiedene Komponenten vorliegen, die sich durch ihren Polymerisationsgrad unterscheiden. Diese Polymerisationsstufen weisen ein gleichartiges Bauprinzip auf. Denn im Röntgendiagramm ändert sich mit fortschreitender Dehnung weder die Lage der durch das Gitter bedingten scharfen Reflexe, noch treten neue Interferenzen in Erscheinung. Allen Kristallen muß demnach die gleiche Elementarzelle zugrunde liegen. Diese Bedingung kann nur dann erfüllt sein, wenn die verschiedenen Komponenten aufgebaut sind unter Wiederholung kleiner völlig gleicher Einzelbausteine. Damit ist aber gleichzeitig die

Möglichkeit gegeben, daß die verschiedenen Komponenten sich bei der Orientierung zu Mischkristallen zusammenfügen. Bei der Kristallisation sollten sich die einzelnen Polymerisationsstufen bevorzugt zusammenfinden. Zwischen den Kristallen, die ganz oder zum größten Teil aus höchstpolymeren Molekeln bestehen, und denen, die vorzugsweise aus den niedrigsten Polymeren aufgebaut sind, wird es so viele Zwischenstufen geben, wie Polymerisationsstufen vorliegen. Beim Dehnen des Kautschuks bei einer gegebenen konstanten Temperatur entsteht dabei gemäß der leichtesten Orientierbarkeit langer Ketten zuerst der an höchstpolymeren Molekeln reichste Mischkristall[1]), während beim Erhitzen der an kleinsten Molekülen reichste Mischkristall zuerst schmilzt. Hierbei ändert sich die kristalline Phase sowohl nach Menge als auch Zusammensetzung mit der Temperatur. Das Ergebnis führt in Übereinstimmung mit der von G. v. Susich[2]) an Naturkautschuk ermittelten Schmelzkurve zu dem Schluß, daß der Schmelzpunkt des kristallinen Kautschuks stark druckabhängig ist, und zwar steigt seine Schmelztemperatur mit zunehmendem Druck[3]) (Dehnungsgrad). Mit diesem Befunde steht im Einklang die Zunahme der Dichte[4]) beim Dehnen von Kautschuk, sowie die verhältnismäßig geringe Kristallisationswärme[5]).

Nachwirkung der molekularen Ordnung.

Aus den oben beschriebenen Schmelzkurven geht hervor, daß bei steigender Temperatur die Menge der kristallisierten Substanz abnimmt, bei einer darauffolgenden Abkühlung jedoch wieder auf ihren ursprünglichen Wert zunimmt. Der Vorgang ist also umkehrbar. Die gleiche Umkehrbarkeit ist auch bei einer Veränderung des Druckes zu beobachten. In den meisten Arbeiten, die in der Literatur beschrie-

[1]) Die von G. v. Susich (Naturwiss. **18** (1930) 915) gefundene Schmelzkurve des natürlichen Kautschuks, die in Abhängigkeit von der Temperatur die Dehnung angibt, bei der eben ein Faserdiagramm vorliegt, ergibt danach die Schmelzpunkte des höchstschmelzenden, an der höchstpolymeren Komponente reichsten Kristalls.
[2]) G. v. Susich, loc. cit. Vgl. ferner: E. Sauter, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 161.
[3]) Vgl. dazu L. Wöhlisch, loc. cit. und P. A. Thiessen und W. Kirsch, loc. cit.
[4]) H. Feuchter, Kautschuk **1926**, S. 262. L. Hock, Z. Elektrochem. **31** (1925) 405. F. Kirchhof, Kautschuk **1926**, 155. W. L. Holt und A. T. MacPherson, National Bureau of Standards **17** (1936) 657. Verfasser finden ebenfalls durch Dichtemessungen eine Zeitabhängigkeit der Kristallisation.
[5]) Hock und Bostroem, Z. Elektrochem. **31** (1925) 409.

ben sind, ist am Kautschuk vorwiegend nur der Orientierungsvorgang untersucht worden. Das charakteristische Merkmal der hohen Elastizität des Kautschuks ist aber nicht allein die Dehnung, sondern die völlige Reversibilität dieser Erscheinung. Aus diesem Grunde wurde die Doppelbrechung sowohl beim Dehnen wie bei der Entspannung verfolgt.

Der Kautschukfaden wurde dazu mit konstanter Geschwindigkeit auf einen bestimmten Betrag gedehnt und nach kurzer Wartezeit

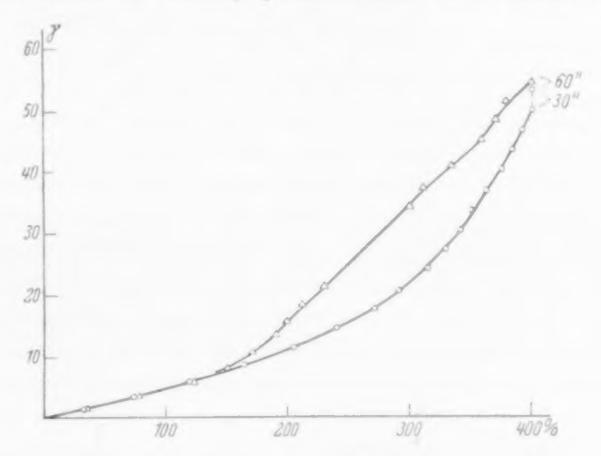


Fig. 9. Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Dehnungsbetrag bei gleichmäßiger Dehnung und Entspannung (Hysteresisfläche). Die Dehnung erfolgte in 8·53 Minuten (Kreise). Nach einer Wartezeit von 1·5 Minuten erfolgte die Entspannung in 9·83 Minuten (Dreiecke). Abszisse: Dehnungsbetrag. Ordinate: Doppelbrechung in Ordnungen *Na*-Licht bezogen auf 1 mm Dicke. Temperatur 20°.

wieder mit gleichmäßiger Geschwindigkeit entspannt (Fig. 9). Während bei niedrigen Endbeträgen der Dehnung die Entspannung den gleichen Doppelbrechungsverlauf zeigt, ist bei höheren Endbeträgen der Dehnung eine Hysteresis zu beobachten. Die Werte der optischen Anisotropie liegen für den gleichen Dehnungsbetrag beim Entspannungsvorgang höher als beim Dehnungsvorgang. Wenn die Entspannung weit genug fortgeschritten ist, nähert sich die Entspannungskurve der bei der Dehnung erhaltenen Kurve und erreicht sie, um im weiteren Verlauf auf ihr zurückzugehen.

Röntgenographisch wurde festgestellt, daß im Bereiche der Hysteresisfläche, die von den Dehnungs- und Entspannungswerten eingeschlossen ist, eine gittermäßige Orientierung vorhanden ist. Bei

einer Dehnung auf 200% wurde keine Hysteresis beobachtet (Fig. 10), da bei dieser Dehnung die Ausbildung eines Gitters noch nicht erfolgen kann.

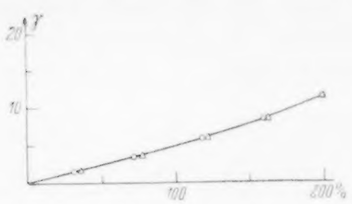


Fig. 10. Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Dehnungsbetrag bei gleichmäßiger Dehnung auf einen Dehnungsbetrag von 200% und nach einer Wartezeit von 1·5 Minuten erfolgender gleichmäßiger Entspannung. Dehnung (Kreise). Entspannung Dreiecke. Abszisse: Dehnungsbetrag. Ordinate: Doppelbrechung. Temperatur 20°.

Das Vorhandensein der gittermäßigen Orientierung kann bei der Entspannung noch unterhalb des Dehnungsbetrages beobachtet werden, der zur Ausbildung des Gitters notwendig ist. Diese Beobachtung scheint im ersten Augenblick der Feststellung eines druckabhängigen Gleichgewichtes Kristall—Schmelze zu widersprechen. Man muß aber bedenken, daß die Erreichung des Gleichgewichtes sehr stark abhängig ist von der Zeit[1]), in der man die Messung vornimmt. Denn bei den für ein so hochviscoses System kurzen Beobachtungszeiten wird man bei einem Vorgang, wenn er nicht über extrem lange Zeiten ausgedehnt wird, tatsächlich nur an-

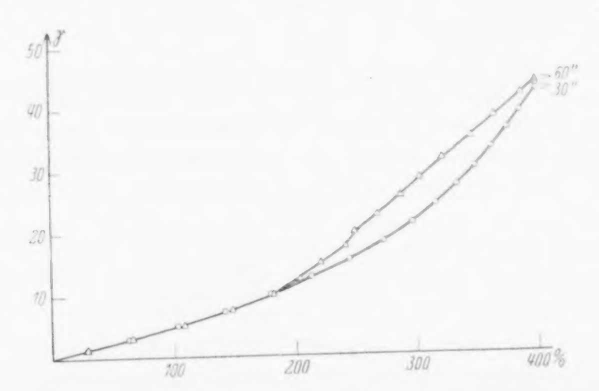


Fig. 11. Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Dehnungsbetrag bei gleichmäßiger Dehnung und Entspannung (Hysteresisfläche). Die Dehnung erfolgte in 8·62 Minuten (Kreise). Nach einer Wartezeit von 1·5 Minuten erfolgte die Entspannung in 8·62 Minuten (Dreiecke). Abszisse: Dehnungsbetrag. Ordinate: Doppelbrechung in Ordnungen *Na*-Licht bezogen auf 1 mm Dicke. Temperatur 40°.

[1]) Vgl. W. Wittstadt, Z. angew. Ch. **51** (1938) 178. V. Hauk und W. Neumann, Naturwiss. **26** (1938) 365.

nähernd das Gleichgewicht erreichen. Die wahre Gleichgewichtskurve wird also zwischen den beiden gefundenen Kurven liegen.

Herabsetzung der Viscosität, also Temperaturerhöhung, muß die Einstellung des Gleichgewichtes beschleunigen. Tatsächlich wurde bei 40° eine wesentlich kleinere Hysteresisfläche gefunden. Allerdings war auch hier der Orientierungszustand infolge der höheren Temperatur niedriger (Fig. 11).

Die Erscheinungen der Hysteresis lassen sich ebenfalls bei Spannungs-[1]) und Dichtemessungen[2]) verfolgen.

Zusammenfassung.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen zwingen zu dem Schluß, daß im gedehnten Kautschuk ein Mehrstoffsystem vorliegt, in dem innerhalb eines weiten Temperaturbereiches Kristalle und Schmelzen verschiedener Zusammensetzung in Gleichgewichten stehen, die stark druckabhängig sind. Aus diesem Zusammenhang lassen sich die charakteristischen Eigenschaften des Kautschuks, im besonderen der weite Elastizitätsbereich, zwanglos herleiten[3]). Bei allen Messungen muß der Einfluß des Zeitfaktors ausgiebig und ernsthaft berücksichtigt werden. Seine Vernachlässigung gibt Anlaß zu völlig abwegigen Befunden; das gilt für die Messung der Doppelbrechung, der Dichte, der Spannung, für die Untersuchung des Röntgendiagramms und weiter vermutlich auch für calorimetrische und andere thermische Versuche.

Experimenteller Teil.

Die Beziehung der Doppelbrechung zur optischen Anisotropie ist gegeben durch die Formel:

$$\gamma \cdot \lambda = d\ (n_1 - n_2).$$

Dabei bedeuten n_1 und n_2 die Hauptbrechungsindices, d ist die Dicke des Präparates, λ die Wellenlänge des zur Messung verwendeten Lichtes und γ der Gangunterschied in den beiden senkrecht auf-

[1]) J. C. SHEDD und R. L. INGERSOL, Physic. Rev. **19** (1904) 107. L. HOCK und S. BOSTROEM, Kautschuk **2** (1926) 130. [2]) W. L. HOLT und A. T. MACPHERSON, loc. cit. [3]) H. STAUDINGER und E. O. LEUPOLD, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 304. Die kinetische Theorie des Kautschuks, wie sie von MEYER-SUSICH-VALKÓ, MEYER-FERRI-HOHENEMSER, KUHN, MARK-GUTH vertreten wird, bleibt auch unter den neugewonnenen Voraussetzungen grundsätzlich anwendbar (vgl. auch E. SAUTER, loc. cit.).

einanderstehenden Schwingungsebenen, also die Ordnung der Doppelbrechung. In den Zeichnungen ist der Wert γ für *Na*-Licht als Größe der Doppelbrechung angegeben. Die Werte von γ sind für jeden Meßpunkt berechnet auf eine Präparatdicke von 1 mm, um auf einfache Weise den Vergleich der einzelnen Messungen untereinander zu ermöglichen. Unter der Voraussetzung, daß das Volumen der Versuchsstrecke konstant ist (die geringe Änderung der Dichte spielt für diese Betrachtung nur eine untergeordnete Rolle), kann bei Annahme eines quadratischen oder wenigstens nicht stark davon abweichenden Querschnittes die Abnahme der Dicke mit der Verlängerung berechnet werden. Die Zulässigkeit dieses rechnerischen Verfahrens wurde durch Kontrollmessungen der Dicke experimentell gestützt.

Ausführung der Doppelbrechungsmessungen.

Die Doppelbrechung wird mittels eines Babinetschen Kompensators gemessen. Die Untersuchung erfolgt in monochromatischem Licht. Als Lichtquelle wird eine Natriumlampe verwendet. Die Beobachtung mit weißem Licht ist bei dicken Präparaten nicht möglich, da die starke Dispersion der Doppelbrechung die Erkennung des Nullstriches im Babinet-Kompensator unmöglich macht. Die Verwendung von monochromatischem Licht gestattet, mit dicken Präparaten und hohen Dehnungen zu arbeiten, da auch die Auslöschungsstreifen der höheren Ordnungen gleich scharf sind.

Bei schneller Dehnung wird ein bestimmter Betrag der Doppelbrechung schnell erreicht. Im weiteren Verlauf nimmt er mit abklingender Geschwindigkeit zu. Die Bestimmung des schnell erreichten Betrages erfolgt dadurch, daß man die schnell durch das Gesichtsfeld des Babinet-Kompensators laufenden Ordnungen abzählt und auf den letzten Teilstrich die Marke des Kompensators einstellt, um jetzt die langsamen Veränderungen dauernd zu verfolgen.

Die Aufzeichnung des Ganges der Doppelbrechung erfolgte mechanisch. Mit der Stellschraube des Babinet-Kompensators wurde über Kegelräder, Zahnrad und Zahnstange ein Schreibstift gekoppelt, der auf einer mit bekannter Geschwindigkeit rotierenden Trommel jede Einstellung sofort aufzeichnet. Diese Vorrichtung erspart das dauernde Aufschreiben der Ablesungsergebnisse und ermöglicht eine ununterbrochene Beobachtung des Versuchsstreifens ohne Gefahr einer falschen Zählung. Aus der aufgezeichneten Kurve läßt sich leicht jeder bei beliebiger Zeit gemessene Wert ablesen.

Zu diesem Betrag, der auf Bruchteile der Ordnungen der Doppelbrechung für Natrium-Licht umgerechnet wird, braucht man nur die Anzahl der im ersten Augenblick der Dehnung vorbeilaufenden Ordnungen zu addieren, um für jeden Zeitpunkt den genauen Betrag der Doppelbrechung zu erhalten.

Gerade für die Messung der Doppelbrechung in der Zeit kurz nach schneller Dehnung stellt die graphische Aufzeichnung der Werte eine wesentliche Erleichterung dar. Im weiteren Verlauf der Messung erfolgt die Zunahme langsamer, und jetzt kann ohne Schwierigkeit auch die Einstellung des BABINET-Kompensators direkt abgelesen und notiert werden.

Die Doppelbrechungs-Messungen bei langsamer Dehnung erfolgen durch Bestimmung der Zeit vom Anfang der Dehnung, in welcher der Interferenzstreifen einer bestimmten Ordnung durch den Nullpunkt des BABINET-Kompensators läuft; gleichfalls in Abhängigkeit der Zeit wird jeweils die effektive Dehnung gemessen. Aus der Dehnungs-Zeit-Kurve, die bei dem gleichmäßigen Lauf des Antriebsmotors eine Gerade darstellt, kann der zu jeder Ordnung gehörige Dehnungsbetrag an Hand der Zeitmessung sofort abgelesen werden.

Röntgendiagramme.

Die Aufnahme der Röntgendiagramme erfolgt in einer besonderen Dehnungskammer. Als Röntgenröhre wird ein offenes Röntgenrohr von SEEMANN verwendet. Es wird mit *Fe*- oder *Cu*-Strahlung gearbeitet. Bei der geringen Auflösung der Kammer und hohen Belastbarkeit des Rohres genügen 1 bis 2 Minuten Belichtungszeit. Die Diagramme werden auf Agfa-Laue-Film aufgenommen.

Herstellung der Präparate.

Das Material hat einen Kautschukgehalt von 93·8% und liegt vor in Films von etwa 0·5 mm Dicke. Aus diesen Films werden Streifen von 2 mm Breite und etwa 25 mm Länge ausgestanzt. Die Streifenform wird deswegen gewählt, weil bei ihr eine Vorausberechnung der Dehnung leichter möglich ist als bei den zur Prüfung der Zerreißfestigkeit verwendeten Stanzformen mit breiter Einspannfläche. Als Stanzmesser werden Rasierklingen verwendet, die zur Vermeidung einer Verbiegung im Abstand von 2 mm sauber geführt sind. Als Stanzunterlage erweist sich Bleiblech am geeignetsten.

Zur jeweiligen Kontrolle der effektiven Dehnung werden die Streifen mit zwei Marken im Abstand von 10 mm versehen. Mittels einer sehr feinen Nadel wird ein Faden durchgezogen, dessen Ende abgeschnitten im Kautschukstreifen steckenbleibt. Diese Art hat gegenüber der Anbringung von Marken mit Tinte den Vorteil, daß sie stets eindeutig abmeßbar ist; denn die Ränder der Tintenmarken sind bei höheren Dehnungsbeträgen meist unscharf und nicht sehr deutlich erkennbar.

Es kann der Einwand gemacht werden, daß der Faden an diesen Stellen geschwächt wird und auf diese Weise an den Marken eine stärkere Dehnung auftreten müßte als an der eigentlichen Beobachtungsstelle. Die Nachprüfung ergibt, daß die Dehnung innerhalb der Meßfehler nicht höher ist. Dazu wurde ein Faden mit äquidistanten Tintenmarken versehen und gedehnt. In den Intervallen, die durch die eingezogenen Fadenstückchen geschwächt sein sollen, wurde aber die gleiche Dehnung gemessen wie an den Stellen, die nicht durchstochen waren. Natürlich ist die Feinheit der Nadel ausschlaggebend dafür, daß der Fehler nicht von Bedeutung ist.

Die Dicke des Streifens wird mit einer Mikrometerschraube gemessen. Da die Fühlhebeleinstellung bei dem weichen Material zu grob ist, wird der Faden während des Messens leicht hin und her gezogen. In dem Augenblick, in dem eine eben erkennbare Dehnung erforderlich ist, um den Streifen zu bewegen, gibt der an der Mikrometerschraube abgelesene Betrag die genaue Dicke des Bandes an. Nur Streifen, die eine über die Versuchslänge gleichmäßige Dicke haben, kamen zur Untersuchung.

Eine Nachprüfung der gleichmäßigen Dehnung und Dicke erfolgte bei den Doppelbrechungs-Messungen durch die Feststellung, ob der Streifen über einen größeren Bereich die gleiche Größe der Doppelbrechung zeigt. Nur wenn diese Bedingung erfüllt ist, wurde die Messung als brauchbar angesehen.

Desgleichen zeigt diese Nachprüfung, daß der Einfluß der Klemmvorrichtung auf ein sehr kleines Gebiet beschränkt ist und bei ausreichender Länge die Messung nicht beeinträchtigen kann, wenn diese in der Mitte zwischen den Spannvorrichtungen erfolgt.

Den Klemmvorrichtungen für das Präparat muß bei allen Untersuchungen die denkbar größte Sorgfalt zugewandt werden. Denn ein kleiner Schlupf in der Haltevorrichtung macht die ganze Messung wertlos, da eine eindeutige unveränderliche Dehnung Voraussetzung für exakte Messungen ist.

Die früher verwendeten geriffelten Messingbacken, die mit einer Schraube zusammengepreßt werden, haben sich nicht bewährt, wenn der Faden ungedehnt eingespannt und dann gedehnt wurde. Wenn die Pressung zu schwach ist, gleitet das Band, wenn sie aber zu stark ist, wird es leicht abgeschoren. Der Grund des Herausrutschens aus der Einspannvorrichtung liegt in der starken Dickenverminderung beim Dehnen. Ein gedehnt eingespannter Faden kann deswegen in einer Klemmvorrichtung leicht festgehalten werden.

Durch einen bestimmten Handgriff läßt sich indes diese Art des Einspannens bei einem Faden erreichen, der vor der Untersuchung nicht vorgedehnt sein soll. Die Einspannvorrichtung ist so ausgebildet, daß das Ende des Fadens überstehen kann. Dieses wird unter leichtem

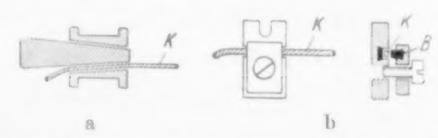


Fig. 12. Klemmvorrichtung für den zu untersuchenden Kautschukfaden *K*.
a) Konusschliff aus Messing, in dem der Kautschukfaden eingelegt und durch Gegeneinanderdrücken der Messingteile gehalten wird.
b) Zwei Messingplättchen, die mittels einer Schraube zusammengepreßt werden können, erhalten je einen Einschnitt, die mit Blei in der Weise versehen sind, daß das bei dem einen Plättchen überstehende Bleiblech *B* den Kautschukfaden *K* gegen die Bleiausfütterung des anderen Plättchens drückt.

Anziehen der Klemmschraube soweit gedehnt, daß der Faden eben nicht in die Klemmvorrichtung hineinrutscht. Nun ist ein Stück in stark gedehntem Zustand eingespannt und beim Dehnen der noch nicht vorbeanspruchten Beobachtungsstrecke ist ein Gleiten aus der Klemmvorrichtung nicht zu bemerken.

Zwei Formen der Klemmvorrichtung werden verwendet; beide bewähren sich sehr gut (Fig. 12a und 12b).

In den Dehnungskammern sind jeweils Haltevorrichtungen vorgesehen, die das Einbringen und Festlegen der Einspannvorrichtungen leicht und sicher zulassen.

Dehnungskammern.

a) Für Untersuchungen im polarisierten Licht (Fig. 13).

Die Kammer stellt einen Messingkasten *M* dar, dessen lange Seitenwände aus Vierkantrohr bestehen. Oben und unten ist die Kammer zur Beobachtung mit je einem Glasfenster *F* verschlossen.

In dem Kasten befinden sich zwei Spindeln *S*, die über zwei Zahnräder *R* 1 : 1 gekoppelt einander entgegengesetzt drehbar sind. Auf jeder dieser Spindeln läuft in einem Mutterlager eine Fassung für die Klemmvorrichtungen *H*. Die eine Spindel ist über eine Kuppelung mit einem Getriebe verbunden, welches durch einen Elektromotor angetrieben wird. Dreht man diese Spindel, so läuft die andere entgegengesetzt, und jede zieht ihre Halterungen für die Klemmvorrichtung des Fadens *K* nach außen, so daß bei gleichmäßig laufendem Motor eine gleichmäßige Dehnung gewährleistet ist. Für schnelle

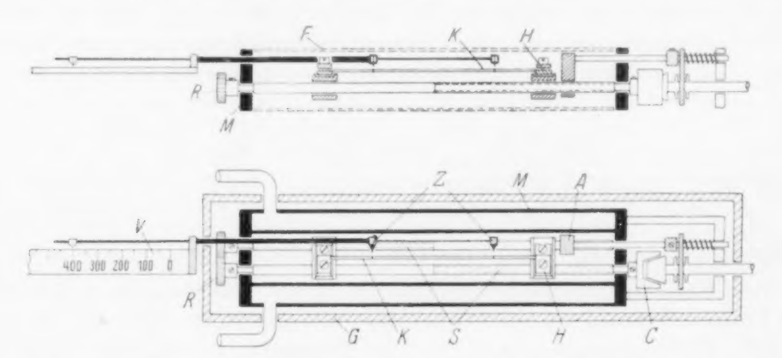


Fig. 13. Dehnungskammer für Untersuchungen im polarisierten Licht.

M Messingkasten, *F* Glasfenster, *S* Spindel, *R* Zahnrad, *H* Haltevorrichtung für den Kautschukfaden *K*, *C* Kupplung, *A* Anschlag zur Auslösung der Kupplung, *Z* Zeiger zur Einstellung auf die Marken des Kautschukfadens, verbunden mit der Skala *V* bzw. mit der auf ihr laufenden Marke zur Kontrolle und direkten Messung der tatsächlichen Dehnung. *G* Pertinaxkasten zur Wärmeisolation.

Dehnungen kann eine weitere Kuppelung *C* eingebaut werden, die gelöst wird, wenn die eine der beiden Halterungen einen Anschlag erreicht (*A*). Der Anschlag *A* ist verstellbar, so daß jede beliebige Dehnung vorher eingestellt werden kann. Durch diese Anordnung ist eine gleichmäßige Dehnungsgeschwindigkeit bis zu dem gewünschten Dehnungsbetrag gewährleistet. Bei dem symmetrischen Ausziehen des Fadens nach beiden Seiten bleibt während der Dehnung stets seine Mitte an der Beobachtungsstelle.

In der Kammer sind weiter zwei Zeiger von außen verschiebbar angeordnet, die auf die Marken am Kautschuk eingestellt werden. Der eine Zeiger ist mit einer verschiebbaren Skala verbunden, der andere mit einer auf dieser laufenden Marke. Auf diese Weise kann

an der Skala sofort der wahre erreichte Dehnungsbetrag und seine Konstanz während der Messung nachgeprüft werden.

Die Seitenwände aus Vierkantrohr werden mit Wasser durchströmt, um bei konstanter Temperatur zu arbeiten oder um Temperaturveränderungen vornehmen zu können. Das Wasser wird aus einem Thermoregler durch eine Zentrifugalpumpe durch die Apparatur getrieben und läuft wieder in diesen zurück. Diese Art der Temperaturregulierung gewährleistet eine gute Konstanz und ermöglicht innerhalb etwa 20° bis 80° eine beliebige leichte Einstellung des Temperaturgebietes, in dem die Messung vorgenommen werden soll. Die ganze Kammer ist in ein Pertinaxgehäuse eingebaut, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu verringern.

b) Für Untersuchungen im Röntgenlicht (Fig. 14).

Ein Messingkasten *M*, dessen Ober- und Unterfläche aus Vierkantrohr bestehen, trägt in der Mitte der langen Vorderwand eine Blende *B*; an der gegenüberliegenden Wand ist ein Fenster ausgeschnitten, welches mit einer Cellophanfolie *C* verschlossen ist. In

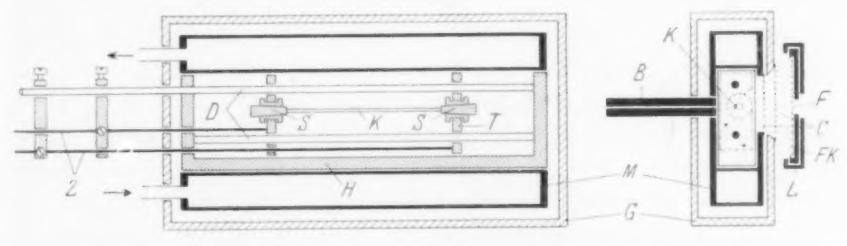


Fig. 14. Dehnungskammer für Untersuchungen im Röntgenlicht.
M Messingkasten, *B* Blende, *C* Cellophanfolie, *K* Kautschukfaden in Klemm- bzw. Spannvorrichtung *S*, *D* Führungsdrähte befestigt im Haltebügel *H*, *Z* Zugdrähte, *G* Pertinaxkasten, *L* Führung für die Filmkassette *FK*, in der der Film *F* liegt.

diesen Kasten kann die Spannvorrichtung seitlich derart eingeschoben werden, daß der Faden sich automatisch vor der Blende befindet.

Die Spannvorrichtung besteht aus zwei Messingstreifen mit einem Schlitz, in den die Klemmvorrichtung des Fadens *K* eingesteckt werden kann. Diese Messingstücke werden durch zwei Stahldrähte *D* von 3 mm Stärke geführt, diese sind ihrerseits in einem Bügel *H* gehalten. An jedem Streifen ist ein Draht *Z* befestigt, der nach außen gezogen und festgeklemmt werden kann.

Die Kammer ist zur Wärme-Isolation von einem Pertinaxkasten G umgeben. Hinter dem Fenster befindet sich auf verschiedene Abstände einstellbar die Führung L der Filmkassette FK. In dieser Führung ist die Kassette seitlich verschiebbar, so daß auf den gleichen Film F mehrere Diagramme hintereinander aufgenommen werden können. Da bei gleichbleibender Stellung des Fadens und bei gleicher Belichtungszeit der Aufnahmen nun auch alle Aufnahmen den gleichen Entwicklungsbedingungen unterliegen, ist der Vergleich der Diagramme wesentlich vereinfacht. So ist es auch möglich, kleine Unterschiede in Art und Intensität der Reflexe mit großer Sicherheit festzustellen.

Die mechanische Ausführung der Apparaturen und Kammern stand unter Leitung des Technikers Herrn Erich Franke. Ihm sei für manchen Hinweis und manche Verbesserung der Konstruktionen herzlich gedankt.

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Über die Einwirkung von organischen Radikalen auf para-Wasserstoff.

Von

Georg-Maria Schwab und Elly Agallidis.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 38.)

Es wird gezeigt, daß p-Wasserstoff von Triphenylmethyl in Lösung in derselben Weise und mit derselben Geschwindigkeit in Gleichgewichts-Wasserstoff umgelagert wird, wie von paramagnetischen Molekeln oder Ionen mit 1·73 Bohrschen Magnetonen. Damit ist eine einfache Methode der Konzentrationsmessung freier organischer Radikale gegeben. Für das Tribiphenylmethyl ergibt sich eine Bestätigung der osmotisch beobachteten vollständigen Dissoziation, ebenso für das Phenyl-dibiphenyl-methyl eine Bestätigung der 80% igen Dissoziation. Das Nichtauftreten sterischer Faktoren beruht auf der statistischen Verteilung des magnetischen Moments über die ganze Radikaloberfläche.

Einleitung.

Es ist bekannt, daß die Spinmodifikationen des Wasserstoffes durch die inhomogenen Magnetfelder in der Umgebung paramagnetischer Gasmolekeln[1]) und paramagnetischer gelöster Ionen[2]) ineinander übergeführt, also p-Wasserstoff in Gleichgewichtswasserstoff verwandelt werden. Die Stoßausbeute dieser Umwandlung ist von Wigner[3]) in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu etwa 10^{-13} abgeschätzt worden; sie hängt vom magnetischen Moment des umwandelnden Teilchens und von dem minimalen Stoßabstand ab.

Auf der anderen Seite ist anzunehmen, daß freie einwertige Atome oder Radikale wegen des vorhandenen unpaaren Elektrons mit dem Spinimpuls $s \cdot h/2\pi$; $s = 1/2$ dasselbe magnetische Moment von $\sqrt{4s(s+1)} = \sqrt{3} = 1{\cdot}73$ Bohrschen Magnetonen besitzen wie etwa Cu^{2+}- oder Sm^{3+}-Ionen. Für organische Radikale verschiedener Art ist diese Voraussetzung durch die magnetischen Messungen von E. Müller[4]) exakt bestätigt worden. Es sollten demnach auch freie Atome und Radikale p-Wasserstoff mit derselben Geschwindigkeit wie

---

[1]) A. Farkas und G. Sachsse, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 1. [2]) A. Farkas und G. Sachsse, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 19. [3]) E. Wigner, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 28. [4]) E. Müller, Liebigs Ann. Chem. (zahlreiche Arbeiten seit 1935).

die genannten Ionen umwandeln[1]). Der Versuch, diese Erwartung an freien Gasatomen zu prüfen, scheitert, wie Versuche in unserem Laboratorium von E. Arnold erwartungsgemäß zeigten, an den bei der geringen Stoßausbeute zu niedrigen optisch oder thermisch erreichbaren Atomkonzentrationen. Demgegenüber bietet eine Untersuchung der in Lösung recht beständigen und in hoher Konzentration zugänglichen Radikale des dreiwertigen Kohlenstoffes alle Aussicht auf Erfolg. Sie sind bisher in dieser Richtung noch nicht untersucht worden. Da es sich hier im Gegensatz zu den einfachen anorganischen Ionen um größere Molekeln handelt, sind aus den Stoßausbeuten gewisse Aufschlüsse über die räumliche Verteilung der unabgesättigten Valenz zu erwarten. Überdies schien uns die Ausarbeitung dieser Methode auch für die Radikalforschung selbst wichtig, da sie die Messung des Paramagnetismus mit in jedem Laboratorium zugänglichen Hilfsmitteln und unabhängig von dem Ballast des Diamagnetismus ermöglicht.

Versuchsanordnung.

Fig. 1 gibt den Apparat wieder, in dem die Lösungen der freien Radikale aus den entsprechenden Chlormethanen unter Luftausschluß hergestellt und abfiltriert werden können.

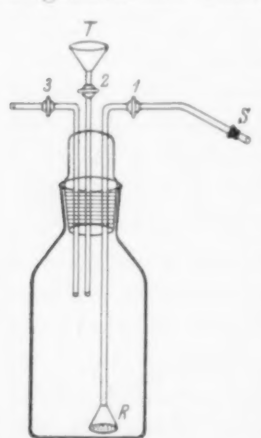


Fig. 1.

Eine Steilbrustflasche von etwa 500 cm³ Inhalt trägt eine Schliffkappe, durch die drei Rohre führen, von denen eines einen Hahn *3*, das zweite einen Hahn *2* und einen Trichter *T* trägt, während das dritte, kapillare, von einer zur umgekehrten Filtration dienenden Jenaer Glasfrittennutsche G 4 (*R*) über Hahn *1* mit dem Gummistopfen *S* an den Stöpselschliff der unten zu beschreibenden Umwandlungsbirne angeschlossen oder auch an diese angeblasen werden kann. Die Schliffe und Hähne werden mit Karamel-Glycerin (Schwab und Martin)[2]) geschmiert.

Fig. 2 stellt die Hauptapparatur dar, in der *p*-Wasserstoff erzeugt, gemessen und mit dem Radikal in Berührung gebracht werden kann.

Von einer Leitung, die bei *P* an einem Sicherheitsrohr *B* vorbei durch eine Quecksilberfalle *A* hindurch mit einer Quecksilberpumpe und Ölpumpe auf Hochvakuum evakuiert werden kann, zweigen folgende Apparate je über einen Hahn ab: Ein Vakuskop *C*;

[1]) A. Farkas und G. Sachsse (Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 1) sprechen die Vermutung eines solchen Effektes bereits aus. [2]) G.-M. Schwab und H. H. Martin, Z. Elektrochem. **43** (1937) 617.

das Wärmeleitfähigkeitsgefäß E; dieses enthält einen WOLLASTON-Draht von 10 cm Länge und 10 μ Durchmesser, dessen Widerstand bei etwa 170° abs. (8 mA Heizstrom) in einer WHEATSTONEschen Brücke gemessen wird (siehe weiter unten); ein Quecksilber-Niveaugefäß D mit Rückschlagventil zur ge-

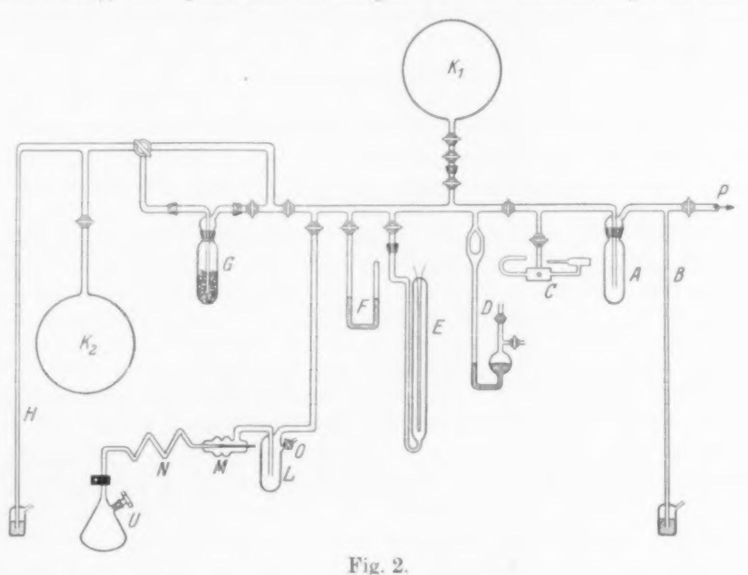


Fig. 2.

nauen Einstellung des Meßdruckes; ein Manometer F, das gleichzeitig mit Hilfe eines Platinkontaktes bei Drucken unterhalb 20 mm den Strom in E zum Schutz des Drahtes ausschaltet; ein durch einen Nebenschluß überbrücktes Gefäß G aus Jenaer Glas, gefüllt mit Adsorptionskohle; zwei Vorratskolben K_1 und K_2, deren einer (K_1) durch einen Normalschliff abnehmbar ist; ein offenes Quecksilbermanometer H. Endlich führt eine möglichst enge Leitung durch eine Ausfrierfalle L mit einem Auspuffhahn O über ein fettfreies BODENSTEIN-Ventil M und eine Glasfeder N in das Umwandlungsgefäß U, eine Schüttelbirne nach dem Muster einer Hydrierbirne von 150 bis 180 cm³ Inhalt, die im Hals einen Tropfenfänger und auf der Schulter einen Schliffstöpsel (oder ein abschmelzbares Rohr) trägt. Sie kann dank der Glasfeder mechanisch geschüttelt werden, ohne daß der Inhalt mit Gummi oder Fett in Berührung kommt.

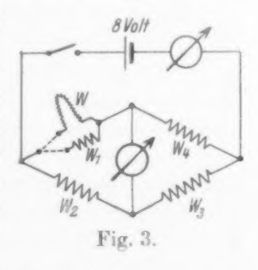


Fig. 3.

Die Messung des infolge der Änderung der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases veränderten Widerstandes des Meßdrahtes erfolgt in einer gewöhnlichen WHEATSTONEschen Brücke nach Fig. 3, deren Meßstrom zugleich den Heizstrom für E bildet. W ist der WOLLASTON-Draht, W_1 ein Ersatzwiderstand, der zur Konstanthaltung der Batteriespannung von 8 Volt stattdessen eingeschaltet werden kann, W_4 ein konstanter Widerstand von 0·6 Ohm und W_3 ein solcher von rund

45 Ohm. W_2, der eigentliche Meßwiderstand, wird durch einen Rheostatensatz von 0·1 bis 10000 Ohm gebildet. Dann ist $W = W_2 \cdot W_4 / W_3$.

Da $W_4 / W_3 = 0{\cdot}01345$ eine Konstante ist, werden wir als Maß des Drahtwiderstandes in dieser Arbeit stets einfach W_2 angeben. Dieser Wert ist zwar in der Brücke auf 0·1 Ohm genau meßbar, aber nur auf etwa 1 Ohm reproduzierbar (siehe weiter unten).

Versuchsmethodik.

1. Erzeugung von *p*-Wasserstoff.

K_1 wird von der Apparatur entfernt und mittels des Normalschliffes mit reinstem elektrolytischen Wasserstoff, der durch erhitzten Palladiumasbest von Sauerstoff und in einer flüssige-Luft-Falle von Feuchtigkeit befreit ist, gefüllt. Die Kohle in G wird, nachdem sie in üblicher Weise entgast worden ist, in flüssige Luft getaucht, mit K_1 in Verbindung gebracht und so 2 bis 3 Stunden sich selbst überlassen. Der dabei adsorbierte und in durchschnittlich 45%igen *p*-Wasserstoff verwandelte Wasserstoff wird dann durch langsames Senken der flüssigen Luft an G in den vorher erwähnten Kolben K_2 geleitet, aus dem er dann für die Versuche und die Konzentrationskontrollen entnommen wird.

2. Erzeugung der Radikallösung.

Wir konnten darauf verzichten, die freien Radikale bzw. ihre Dimeren in festem Zustande darzustellen und einzuwägen, wie dies z. B. E. Müller, Müller-Rudloff und Bunge[1]) tun; wir konnten uns darauf beschränken, Lösungen der Radikale darzustellen, deren Gesamtkonzentration an Radikal + Dimerem wir nachträglich bestimmten, da unsere Methode ja nur auf den paramagnetischen Anteil des Gelösten anspricht. Zu diesem Zweck haben uns die Herren Hesse (Marburg), Klages (München) und Reicheneder (München) in liebenswürdiger und dankenswerter Weise die reinen Chlormethane Triphenylmethylchlorid, Phenyldibiphenylmethylchlorid und Tri-biphenylmethylchlorid in reiner Form darstellen lassen, das letztgenannte Herr Hesse auf dem von Wieland und Tsatsas[2]) angegebenen Wege der Friedel-Craftsschen Synthese. Die Chloride wurden mit „molekularem" Silber nach Gomberg[3]) (bei Triphenylmethylchlorid mit Quecksilber) zersetzt. Dazu werden 1 bis 2 g davon (bei Triphenylmethyl etwa 10 g) in die Flasche (Fig. 1) eingewogen. Dazu kommt eine dünnwandige Glaskirsche mit überschüssigem molekularen Silber. Dann wird die ganze Flasche an U (Fig. 2) angeschlossen und evakuiert und 100 cm³ thiophenfreies und durch Durchperlen von reinem Wasserstoff luftfrei gemachtes Benzol eingegossen, wobei der Hahn 2 mit Benzol bedeckt bleibt, so daß keine Luft eindringt. Im Falle des Triphenylmethyls wird auch noch das Quecksilber eingegossen. Sodann wird die Flasche durch R mit Wasserstoff unter atmosphärischem Druck aufgefüllt, geschlossen und nach Zertrümmerung der Kirsche 12 Stunden geschüttelt. Dann wird die Flasche wieder über Hahn 1 an U angeschlossen und U bis Hahn 1 auf Hochvakuum ausgepumpt. Unter dem Druck des Wasserstoffes in der Flasche strömt

[1]) E. Müller, I. Müller-Rudloff und W. Bunge, Liebigs Ann. Chem. **520** (1935) 235. [2]) Th. Tsatsas, Diss. München 1930. [3]) M. Gomberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 3286.

dann die Radikallösung, durch die Filternutsche R vom überschüssigen Metall und dessen Chlorid befreit, in die Birne. Dann wird die Flasche in einem bei O eingeführten Wasserstoffgegenstrom durch einen Schliffstöpsel ersetzt (oder U abgeschmolzen). Die für diese Operationen benötigten großen Mengen Wasserstoff waren Bombenwasserstoff, der durch Natriumhyposulfit, Schwefelsäure und flüssige Luft gereinigt war. Vor der Meßreihe mußte er stets durch mehrmaliges Spülen der geschüttelten Lösung mit reinstem Elektrolytwasserstoff verdrängt werden. Da die Radikallösungen nicht lichtbeständig sind (SCHMIDLIN)[1], wurden Flasche und Birne mit schwarzem Tuch umhüllt und im verdunkelten Zimmer bei spärlicher Beleuchtung gearbeitet.

3. Messung von *p*-Wasserstoffgehalten.

Es ist bekannt[2], daß der prozentische Gehalt eines Mischwasserstoffes an *p*-Wasserstoff sich linear in der Wärmeleitfähigkeit und damit in dem Drahtwiderstand bei gleichem Heizstrom auswirkt. Der geringe „Durchhang", den die Eichkurve strenggenommen zeigt[3], kann bei unseren Messungen, die sich stets zwischen 48% und 25% *p*-Wasserstoff bewegen, außer Betracht bleiben. Die Differenz zwischen 25% igem Gleichgewichtswasserstoff und rund 45% igem *p*-Wasserstoff betrug bei unserer Anordnung und Ausdrucksweise (siehe S. 62 oben) 40 bis 60 Ohm und blieb tagelang auf $\pm 0{\cdot}6$ Ohm konstant, was der Meßgenauigkeit entsprach.

Um nun den Gehalt einer Gasprobe aus K_1 oder K_2 oder aber aus dem Umwandlungsgefäß U zu bestimmen, wird eine Probe aus dem betreffenden Behälter in das in flüssiger Luft befindliche Leitfähigkeitsgefäß E geleitet und durch Veränderung des Niveaus D auf einen ganz bestimmten Meßdruck (meist 50 oder 60 mm) eingestellt, der bei F abgelesen wird. Dann wird der Widerstand des Drahtes mit der Brücke bestimmt.

Hierbei ist zu beachten, daß minimale Verunreinigungen des Wasserstoffes (Luft oder hauptsächlich Benzoldampf, der die Falle L in Spuren passiert hat) am Draht hartnäckig adsorbiert werden und seinen Akkomodationskoeffizienten und damit seinen Widerstand oft dauernd um mehrere Ohm verändern. Unabhängig davon bleibt aber in jedem Zustand des Drahtes die Differenz der Widerstände in Gleichgewichtswasserstoff und dem Ausgangs-*p*-Wasserstoff stets dieselbe, so daß die Konzentration des letzteren immer durch zwei unmittelbar nacheinander erfolgende Messungen beider Proben ermittelt wurde, während Proben aus U stets sowohl mit *p*-Wasserstoff wie mit Gleichgewichtswasserstoff verglichen wurden.

4. Messung der Umwandlungsgeschwindigkeiten.

Die Birne U wird gründlich evakuiert und mit *p*-Wasserstoff aus K_2 bei etwa Atmosphärendruck gefüllt und geschüttelt. Nach der vorgesehenen Versuchsdauer von der Größenordnung einiger Stunden wird eine Probe in das Wärmeleitfähigkeitsgefäß übergeführt und ihr *p*-Wasserstoffgehalt in oben bezeichneter Weise gemessen. Diese

---

[1] Z. B.: J. SCHMIDLIN, Das Triphenylmethyl. Stuttgart 1914. S. 83ff.

[2] K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 113.

[3] E. CREMER, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 445, bes. 461f.

Messung mit ihren Vergleichsmessungen wird so oft wiederholt, bis sie reproduzierbar ist. Da der Gasraum der Birne klein gewählt werden mußte (siehe S. 66), können nur wenige Proben aus einer Füllung entnommen werden; daher wird für jede neue Versuchsdauer von einer frischen *p*-Wasserstoffüllung ausgegangen. Für jede Versuchsdauer wird so das Verhältnis:

$$\frac{\varDelta w_0}{\varDelta w} = \frac{\text{Widerstand in Gleichgewichtswasserstoff} - \text{Widerstand in } p\text{-Wasserstoff}}{\text{Widerstand in Gleichgewichtswasserstoff} - \text{Widerstand in Wasserstoff aus } U}$$

aufgestellt.

Beispiel:

Widerstand in Gleichgewichtswasserstoff:	5764
Widerstand in *p*-Wasserstoff:	5707
Widerstand in Wasserstoff aus *U*:	5723·4
Widerstand in *p*-Wasserstoff:	5707·4
Widerstand in Gleichgewichtswasserstoff:	5764·4

$$\frac{\varDelta w_0}{\varDelta w} = \frac{57}{40{\cdot}8}.$$

5. Messung der Lösungskonzentration.

Nachdem mit einer Lösung die nötige Anzahl von Umwandlungsmessungen durchgeführt worden ist, wird der Gehalt an dissoziiertem und undissoziiertem Kohlenwasserstoff durch die Bestimmung der Sauerstoffaufnahme gemessen. Die Kohlenstoffradikale reagieren mit Sauerstoff bekanntlich spontan nach

$$2\,R + O_2 = ROOR$$

unter Bildung stabiler, in Benzol schwerlöslicher Peroxyde. Im Falle des Triphenylmethyls gibt diese Methode etwa 95% des nach obiger Gleichung theoretischen Wertes für die Sauerstoffaufnahme[1]). Für die anderen Radikale ist die Methode nicht quantitativ geprüft, wir dürfen aber wohl annehmen, daß der Fehler auch da nicht erheblich sein dürfte. An dem Normalschliff wird statt des Kolbens K_1 ein Hydriergasometer mit 10-cm³-Teilung oder bei kleiner Gasaufnahme eine Gasbürette mit 0·2-cm³-Teilung angeschlossen, die mit Bombensauerstoff über luftfreiem Wasser gefüllt sind. Der ganze Zwischenraum bis zum Ventil *M* wird dann mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gefüllt. Durch Öffnen von *M* tritt dann ein Volumen Sauerstoff in die vorher evakuierte Birne ein, das im Gasometer bzw. in der

[1]) M. Gomberg und C. S. Schöpfle, J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1664.

Bürette unter Atmosphärendruck abzulesen ist. Von diesem Sauerstoff wird ein Teil verbraucht, um den Gasraum der Birne zu erfüllen. Dieser ist aus Gesamtraum und Flüssigkeitsvolumen leicht zu ermitteln, wobei für die Löslichkeit des Sauerstoffes im Benzol und für den Dampfdruck des Benzols zu korrigieren ist. Der Rest ist die für die Peroxydbildung verbrauchte Sauerstoffmenge, äquivalent der gelösten Gesamtmenge an Äthan (die sehr kleine Gasaufnahme des Tribiphenylmethyls wurde abweichend hiervon aus der Differenz der Druckänderungen mit und ohne Radikal bei Verbindung der Birne mit einem Vorvolumen ermittelt und erst dieses Vorvolumen mit dem Gasometer ausgemessen).

Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse derartiger Messungen für Triphenylmethyl, Phenyldibiphenylmethyl und Tribiphenylmethyl und zum Vergleich für reines Benzol sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Jeder Versuchsnummer entspricht eine frische Radikallösung. Die Δw geben den

Tabelle 1.

Substanz	Versuch Nr.	Zeit t Std.	Δw	Δw_0	$k = \frac{1}{t} \log \frac{\Delta w_0}{\Delta w}$ Std.$^{-1} \cdot 10^2$	O_2 absorb. (22° C, 715 mm Hg) cm³	$v_{\text{flüss.}}$	v_{Birne}
Triphenylmethyl	1	20	28	48	1·17	215·5	67	176
		14	35	48	0·98			
	2	24·75	23·3	43·3	1·09	140	100	179
		41	14	43·3	1·20			
		23	23	43·3	1·19			
	3	42	12	51	1·50	249·3	92	179
		25	21	51	1·54			
		16	32	51	1·26			
		12·5	28	45·4	1·67			
		8	35·6	45·4	1·31			
Phenyldibiphenylmethyl	4	18	21·1	44·4	1·79	17·7	64·5	179
		6·25	41	56	2·16			
		22	19	55·5	2·11			
		38	11	54·2	1·82			
Tribiphenylmethyl	5	20·75	19·5	43	1·65	13·5	73·5	190·4
		24	18·5	43	1·53			
		17·5	22	43	1·66			
Benzol, rein	6	122	21	39	0·22	—	82·5	186

Abstand vom Gleichgewicht in Ohm nach der Zeit t in Stunden, die Δw_0 denselben Abstand für den anfänglichen p-Wasserstoff an. An Meßdaten sind noch die Sauerstoffabsorption durch das Radikal selbst sowie die zur Auswertung nötigen Volumgrößen angegeben.

Genau wie die Umwandlung durch Gasmolekeln oder Ionen muß auch unsere Umwandlung bei konstant gehaltener Radikalkonzentration nach erster Ordnung für den p-Wasserstoff verlaufen; das bedeutet wegen der gleichzeitigen Rückumwandlung (vgl. S. 60, Fußnote 1):

$$u_t = u_0 \cdot e^{-k' \cdot t},$$

wo $u_t = p_t - p_\infty$ und $u_0 = p_0 - p_\infty$, wenn die p_ν den relativen Bruchteil des p-Wasserstoffes zur Zeit ν angeben. Wir formen um in

$$\log u_0/u_t = kt,$$

wobei $k = 0{\cdot}434\ k'$ ist. Da wie erwähnt $\Delta w \sim u$ ist, können wir auch setzen:

$$\frac{1}{t} \log \frac{\Delta w_0}{\Delta w} = k.$$

Auf diese Weise wurden die k in der Tabelle 1 berechnet. Ihre Fehlergrenze beträgt wegen der Unsicherheit der Widerstände von rund 1 Ohm etwa $\pm 15\%$. Man sieht, daß die k-Werte innerhalb dieser Fehlergrenze tatsächlich für jede Radikallösung unabhängig von der Versuchsdauer sind, die erste Ordnung also erfüllt ist.

Die so ermittelten Mittelwerte der Konstante k sind in Tabelle 2 den aus dem Sauerstoffverbrauch berechneten Konzentrationen gegenübergestellt. (Die Konzentrationen wurden von vornherein so gewählt, daß ähnliche Umwandlungswirkungen zu erwarten waren.)

1. Triphenylmethyl.

Was zunächst das Triphenylmethyl betrifft, so können wir aus den analytisch gemessenen Äthankonzentrationen $c_{\text{Äthan}}$ mit Hilfe der von Ziegler[1]) optisch ermittelten Dissoziationskonstanten die Dissoziationsgrade α und daraus die Radikalkonzentration $c_{\text{Rad.}}$ berechnen. (Nach den magnetisch ermittelten Dissoziationskonstanten von E. und I. Müller[2]), die wir für weniger genau halten, wären diese Werte um 25% zu verkleinern.) Um nun die Umwandlungskonstante k zu dieser Konzentration in Beziehung zu setzen, ist folgende Überlegung nötig: Es sei a die relative Konzentrationsverminderung, die der gelöste p-Wasserstoff pro Stunde schon durch die Kernmomente

[1]) K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. **473** (1929) 163. [2]) E. Müller und I. Müller-Rudloff, Liebigs Ann. Chem. **521** (1935) 89.

der H-Atome des Benzols erfährt (Blindkonstante), b die relative Konzentrationsverminderung des gelösten p-Wasserstoffes nur durch das Radikal der Konzentration 1 mMol/Liter und β der Verteilungskoeffizient des Wasserstoffes zwischen Gasraum und Lösung. Dann ergibt sich für die Konstante k, die sich ja auf die gesamte Füllung der Birne bezieht:

$$k = (a \cdot c_{\text{Rad.}} + b) \frac{\beta \cdot v_{\text{Flüss.}}}{v_{\text{Birne}} - (1 - \beta)\, v_{\text{Flüss.}}}\,.$$

(Der Bruchstrich rechnet vom gelösten Wasserstoff auf den insgesamt vorhandenen Wasserstoff um unter der sicher richtigen Annahme, daß das Schütteln Verteilungsgleichgewicht einstellt.) β beträgt nach GMELIN[1]) 0·07. Für b erhält man aus den Messungen von FARKAS und SACHSSE[2]) $5{\cdot}16 \cdot 10^{-2}$ Std.$^{-1}$, aus unserem eigenen Versuch 6 unter Benutzung der obigen Gleichung $b = 4{\cdot}16 \cdot 10^{-2}$ Std.$^{-1}$. Mit letzterem Wert wird im folgenden gerechnet. Nunmehr kann a, die spezifische Umwandlungskonstante für das Radikal, berechnet werden. Diese Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt und ergeben einen Mittelwert von

$$\mathbf{10^2\, a = 2{\cdot}6 \pm 0{\cdot}6\ Std.^{-1}\ (mMol/Liter)^{-1}.}$$

Die Konstanz liegt innerhalb der Streubreite.

Tabelle 2.

Substanz	Versuch Nr.	$k \cdot 10^2$ Std.$^{-1}$	$c_{\text{Äthan}}$ mMol/Liter	α_{ZIEGLER}	$c_{\text{Rad.}}$ mMol/Liter	$a \cdot 10^2$ (mMol/Liter)$^{-1}$ · Std.$^{-1}$	
Triphenylmethyl	1	1·07	125	0·0286	7·15	2·99	2·6
	2	1·16	54	0·0435	4·7	2·21	
	3	1·46	105	0·0313	6·57	2·62	
Phenyldibiphenylmethyl	4	1·97	10·7	**0·85**	18·3	(2·6)	
Tribiphenylmethyl	5	1·61	7·14	**0·90**	12·8	(2·6)	
Benzol, rein	6	0·22	—	—	—	—	

Man sieht zweierlei aus diesem Wert: Einmal, daß das Lösungsmittel Benzol selbst nur etwa eine Umwandlung hervorbringt wie eine 0·002 mol. Radikallösung. Vor allem aber ist interessant, daß

[1]) GMELIN, Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 2: Wasserstoff. S. 117. [2]) A. FARKAS und G. SACHSSE, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 1.

der Wert von a völlig mit denjenigen Werten übereinstimmt, die für paramagnetische Ionen gleichen magnetischen Moments (1·73 BOHRsche Magnetonen) von FARKAS und SACHSSE[1]) gefunden wurden:

Cu^{2+}	$2{\cdot}54 \cdot 10^{-2}$
Sm^{3+}	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$
(O_2 [gel. u. gasf.)	$7 \cdot 10^{-2}$).

2. Phenyldibiphenylmethyl und Tribiphenylmethyl.

Es soll nun umgekehrt unter der hierdurch nahegelegten Annahme, daß diese Umwandlungskonstante allgemeine Gültigkeit hat, aus den Messungen für die beiden anderen Radikale rückwärts deren Konzentration bzw. Dissoziationsgrad berechnet werden. Wir lösen zu diesem Zweck die Gleichung für k nach $c_{\text{Rad.}}$ auf und erhalten so die unter $c_{\text{Rad.}}$ für diese beiden Stoffe in Tabelle 2 angegebenen Werte.

Daraus berechnet sich für das Phenyldibiphenylmethyl durch Vergleich mit der analytischen Äthankonzentration ein Dissoziationsgrad von 85%. SCHLENK, HERZENSTEIN und WEICKEL[2]) finden durch die Gefrierpunktserniedrigung in Benzol eine Dissoziation von 80%, was in Anbetracht der beiderseitigen Fehler und des Temperatur- und Konzentrationsunterschiedes als völlige Übereinstimmung bezeichnet werden darf.

Für das Tribiphenylmethyl erhält man auf gleiche Weise einen Dissoziationsgrad von 90%. Für dieses Radikal ergaben sowohl die osmotischen Messungen von SCHLENK, HERZENSTEIN und WEICKEL[3]) in 40 bis 80 millimolarer Lösung, wie auch die magnetischen Messungen von E. MÜLLER und Mitarbeitern[4]) vollständige Dissoziation, was wieder innerhalb der Fehler mit unserem Resultat völlig übereinstimmt.

Schluß.

Die Tatsache, daß die organischen Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff die p-Wasserstoffumwandlung mit derselben Geschwindigkeit bewirken wie andere paramagnetische Teilchen gleichen Moments zeigt, daß der Mechanismus dieser Umwandlung auch hier derselbe,

[1]) A. FARKAS und G. SACHSSE, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 19. [2]) W. SCHLENK, A. HERZENSTEIN und T. WEICKEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 1756. [3]) W. SCHLENK, A. HERZENSTEIN und T. WEICKEL, Liebigs Ann. Chem. **372** (1910) 1. [4]) E. MÜLLER, I. MÜLLER-RUDLOFF und W. BUNGE, Liebigs Ann. Chem. **520** (1935) 235.

durch das magnetische Feld bedingte, ist und nicht etwa der chemischen Umwandlung durch freie H-Atome gleicht. Das Ergebnis zeigt ferner, daß sterische Faktoren, wie eine Abschirmung durch große Substituenten oder das Lösungsmittel, die Stoßausbeute dieser Einwirkung offenbar gar nicht beeinflussen, denn sonst würde der Unterschied zwischen hydratisierten Ionen und großen organischen Radikalen und auch zwischen letzteren untereinander deutlicher sein.

Herr E. Hückel bemerkt hierzu auf unsere Anfrage freundlicherweise das folgende:

„Mit der — verglichen mit einem Atom — auf einen größeren Raum oder wegen der ebenen Atomanordnung praktisch auf eine größere ‚Fläche' verteilten Ortswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons im Triphenylmethyl und ähnlichen Radikalen muß auch das magnetische Moment des Elektrons in gleicher Weise über die größere Fläche statistisch verteilt sein. Man kann nun die Unabhängigkeit der katalytischen Wirkung für die p-Wasserstoffumwandlung von der Größe des Radikals so verstehen, daß mit der Größe des Radikals die ‚Stoßzahl' ungefähr in demselben Maße — nämlich etwa proportional der Fläche des Radikals — zunimmt, in welchem die Wahrscheinlichkeit für die Wirksamkeit des einzelnen Stoßes wegen der statistischen Verteilung des magnetischen Momentes über die Fläche abnimmt. Dann würde insgesamt der effektive Wirkungsquerschnitt nahe unabhängig von der Ausdehnung der nahe als flächenhaft zu betrachtenden Radikale sich ergeben."

Man kann dann wohl den vorliegenden Befund als eine direkte Bestätigung der chemisch und wellenmechanisch zu fordernden Valenzbeanspruchung des zentralen Kohlenstoffatoms durch die aromatischen Substituenten auffassen.

Methodisch zeigt sich, daß die p-Wasserstoffumwandlung eine genügend genaue Methode zur Bestimmung von Radikalkonzentrationen oder — bei bekannter Konzentration — von magnetischen Momenten der Radikale darstellt. Gegenüber der direkten magnetischen Methode dürfte sie den Vorteil aufweisen, daß sie keine Differenzmethode ist, die die Kenntnis des Diamagnetismus des Lösungsmittels und des undissoziierten Anteils der Radikalsubstanz voraussetzt, sondern direkt an dem magnetischen Moment der Molekel angreift. Was die Empfindlichkeit betrifft, so haben wir in der vorliegenden Untersuchung bei einer Fehlergrenze von ± 1 Ohm in W_2, das ist $^1/_{6000}$, gerade die Grenze der magnetischen Methode erreicht. Es läßt sich

jedoch mit Sicherheit die Empfindlichkeit durch Verwendung eines quarzüberzogenen Meßdrahtes, 99·7 %igen *p*-Wasserstoffes und einer genaueren analytischen Konzentrationsbestimmung erheblich steigern, so daß die Methode dann grundsätzlich wohl die empfindlichste für die Messung magnetischer Momente in Lösungen darstellen wird. Überdies setzt sie nicht den Besitz eines starken Elektromagneten, sondern nur denjenigen normaler Laboratoriumsgeräte voraus.

Herrn Geheimrat Wieland als Direktor des Laboratoriums, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Münchener Universitätsgesellschaft, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und Lindes Gesellschaft für Eismaschinen A.-G. (Herrn Dr. Pollitzer) haben wir für freundliche Unterstützung der Untersuchung mit Apparaten, Mitteln und Materialien bestens zu danken. Die eine von uns (Agallidis) dankt besonders der Deutschen Akademischen Auslandsstelle und dem Mitteleuropäischen Wirtschaftstag für eine Beihilfe, die ihr die Durchführung der Untersuchung ermöglicht hat.

München, Chemisches Universitätslaboratorium.

Juli 1938.

Über die katalytische Oxydation von Ammoniak an Platin und an oxydischen Katalysatoren.

Von

Alfred v. Nagel.

(Eingegangen am 14. 7. 38.)

Der Verfasser nimmt Stellung zu der Arbeit von WALTHER KRAUSS: „Über die katalytische Oxydation von Ammoniak an Platin bei kleinen Drucken."[1]). Er deutet die bisher vorliegenden experimentellen Befunde nach dem von ihm vorgeschlagenen Reaktionsschema.

Als vor einigen Jahren in der chemischen Literatur die Frage diskutiert wurde, ob als Zwischenstoff bei der katalytischen Ammoniakoxydation

NH (RASCHIG, K. A. HOFMANN u. a.)

oder HNO (ANDRUSSOW, BODENSTEIN u. a.)

anzunehmen sei, gelang es mir, nachzuweisen, daß die Oxydation von Ammoniak bei tiefen Temperaturen (unterhalb 500° C) an den verschiedensten Katalysatoren, darunter auch Platin, so geleitet werden kann, daß als Hauptprodukt Stickoxydul auftritt. An mangandioxydhaltigen Katalysatoren gelang es sogar, N_2O-Ausbeuten von bis zu 90% des verwendeten Ammoniaks zu erhalten[2]). Hiermit durfte der Beweis für das Zwischenprodukt HNO, welches nichts anderes als das Hydrat des N_2O darstellt, als erbracht gelten. Um jedoch all die für NH sprechenden Gründe deswegen nicht einfach auszuschalten, habe ich damals die Vermutung ausgesprochen, daß die eigentliche Oxydationsreaktion über die NH-Stufe zu HNO und den höheren Oxydationsprodukten führt und habe hierfür die folgenden „Bruttogleichungen" angegeben, wobei die Frage, ob die Reaktion tatsächlich trimolekular verläuft oder ob der Sauerstoff atomar reagiert, bewußt unberücksichtigt blieb[3]):

$$2\,NH_3 + O_2 = 2\,NH + 2\,H_2O \quad (1)$$

$$2\,NH + O_2 = 2\,HNO \quad (2)$$

$$2\,HNO + O_2 = 2\,HNO_2. \quad (3)$$

---

[1]) W. KRAUSS, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 83. [2]) Z. Elektrochem. **36** (1930) 754. [3]) Diskussionsbemerkung v. NAGEL, Z. Elektrochem. **41** (1935) 468.

Später gelang es BODENSTEIN und BÜTTNER[1]) nachzuweisen, daß an Platin bei hohen Temperaturen und niederen Drucken neben dem Hauptreaktionsprodukt Stickstoff auch Hydroxylamin und salpetrige Säure auftreten. Daraufhin wurde von ihnen die Annahme gemacht, daß die Reaktion über NH oder wahrscheinlicher dessen Hydrate Hydroxylamin und Oxyammoniak zu den höheren Oxydationsstufen führt, und zwar nach folgenden Gleichungen:

$$NH_3 + O = NH_3O$$
$$NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$$
$$NH_3O + O = HNO + H_2O$$
$$HNO + O_2 = HNO_3.$$

Die erste und dritte dieser Gleichungen entsprechen meinen „Bruttogleichungen" 1 und 2, wobei, was ausdrücklich betont sei, es das Verdienst BODENSTEINs und seiner Mitarbeiter ist, das Hydroxylamin experimentell nachgewiesen und wahrscheinlich gemacht zu haben, daß als Primärprodukt nicht $NH + H_2O$, sondern NH_3O auftritt. Auch die von BODENSTEIN gemachte Annahme, daß die Reaktion am Katalysator mit atomarem Sauerstoff verläuft, dürfte vollauf berechtigt sein. Ich habe jedoch im Anschluß an einen Vortrag von BODENSTEIN darauf hingewiesen[2]), daß es unbefriedigend erscheint, bei der Bildung von HNO_2 das vorherige Auftreten des wohl als erwiesen anzunehmenden Zwischenproduktes HNO auszuschließen[3]), und habe daher vorgeschlagen, auch noch meine dritte „Bruttogleichung"

$$2\,HNO + O_2 = 2\,HNO_2 \qquad (3)$$

in das Oxydationsschema aufzunehmen. M. BODENSTEIN konnte sich hierzu nicht entschließen und hat die drei von mir vorgeschlagenen Gleichungen als Reaktionsfolge abgelehnt[4]). Es mußte daher erstaunen, daß in der jetzt erschienenen Arbeit von WALTHER KRAUSS das BODENSTEINsche Reaktionsschema zitiert[5]) und darin plötzlich als achte Gleichung die Oxydationsstufe

$$HNO + O = HNO_2$$

---

[1]) BODENSTEIN und BÜTTNER, Trab. IX. Congr. int. Qim. pura appl. **3** (1934) 475. Z. Elektrochem. **41** (1935) 466. Helv. chim. Acta **18** (1935) 758. [2]) Diskussionsbemerkung v. NAGEL, Z. Elektrochem. **41** (1935) 468. [3]) Der von W. KRAUSS erbrachte Nachweis, daß sich aus Hydroxylamin hinter dem Katalysator HNO_2 zu bilden vermag, ändert daran prinzipiell nichts. [4]) Trans. Amer. electrochem. Soc. **71** (1937) 353. [5]) Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 84.

enthalten ist, welche nichts anderes als die atomare Form meiner „Bruttogleichung“ 3 darstellt. Wie mir M. Bodenstein hierzu inzwischen brieflich mitgeteilt hat, ist die Aufnahme dieser Gleichung in sein Reaktionsschema irrtümlich erfolgt. W. Krauss jedoch hat diese Gleichung in das zuletzt von ihm aufgestellte Oxydationsschema als Gleichung (5) aufgenommen[1]). Es ist also festzustellen, daß die von mir im Jahre 1930 vorgeschlagenen drei „Bruttogleichungen“ in ihrer atomaren Form praktisch alle in das Schema von W. Krauss als Gleichungen (1), (2) und (5) eingegangen sind. Hierbei möge nochmals darauf hingewiesen werden, daß der von Bodenstein und Büttner erbrachte experimentelle Nachweis des Auftretens von Hydroxylamin und die von W. Krauss gemachte Feststellung, daß mit großer Wahrscheinlichkeit nicht $NH + H_2O$, sondern NH_3O das Primärprodukt der Reaktion ist, einen Fortschritt in der Aufklärung des Verlaufes der Ammoniakoxydation gebracht haben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die bis heute vorliegenden experimentellen Ergebnisse nirgends im Widerspruch zu meinem Reaktionsschema stehen, nach welchem der Oxydationsverlauf von NH_3 in großen Zügen wie folgt gedeutet werden kann:

Sowohl an oxydischen Katalysatoren als auch an Platin entsteht bei Sauerstoffüberschuß und normaler Berührungsdauer des Gasgemisches mit dem Katalysator nach dem Anspringen der Reaktion zuerst NH_3O bzw. NH nach der atomaren Gleichung

$$NH_3 + O = NH_3O \text{ (bzw. } NH + H_2O\text{)},$$

welches relativ schnell zu HNO weiteroxydiert wird nach der Gleichung:

$$NH_3O + O = HNO + H_2O.$$

Bei Temperaturen unter etwa 500° C zerfällt dieses in der Hauptsache wie folgt[2]):

$$2\,HNO = N_2O + H_2O.$$

Bei Temperaturen oberhalb etwa 500° C wird das HNO, bevor es zum Zerfall kommen kann, folgendermaßen weiteroxydiert:

$$HNO + O = HNO_2 \text{ (bzw. } NO \text{ usw.)}.$$

Oberhalb etwa 1000° C zerfällt das NH_3O bzw. NH unter Bildung von Wasserstoff und Stickstoff:

$$2\,NH_3O = N_2 + H_2 + 2\,H_2O.$$

[1]) Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 99. [2]) Bei Temperaturen oberhalb etwa 550° C ist N_2O am Katalysator nicht mehr beständig und zerfällt unter Bildung von Stickstoff und Sauerstoff.

Auch etwa gebildetes *HNO* zerfällt bei solch hohen Temperaturen unter Bildung von molekularem Stickstoff.

Auf diese Zerfallsreaktionen der Zwischenprodukte ist zweifellos auch die N_2-Bildung zurückzuführen, die bei allen Temperaturen bei zu langer Berührungsdauer des Gasgemisches mit dem Katalysator eintritt.

Ob die bei normaler Berührungsdauer insbesondere mit Platin bei tiefen Temperaturen und vor allem bei Sauerstoffunterschuß eintretende Bildung von N_2 z. B. über die Reaktion

$$NH_3O + HNO \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$$

oder auf anderem Wege verläuft, bedarf noch der experimentellen Klärung.

I. G. Farbenindustrie A.-G. Forschungslaboratorium Oppau.

Bestimmung von Atomabständen in Halogeniden AX_3 und AX_4 mittels Elektronenbeugungsversuche.

Von

O. Hassel und **A. Sandbo.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 7. 38.)

Die folgenden Bestimmungen der Molekülstruktur von Halogeniden der Elemente der vierten und fünften Gruppe des periodischen Systems wurden ausgeführt, teils um die Atomabstände selbst und eventuell Valenzwinkel in Abhängigkeit von den Ordnungszahlen der beteiligten Atome zu studieren, teils um den von FINBAK und HASSEL vor kurzem diskutierten Einfluß der Grundschwärzung der Diagramme auf die ermittelten Atomabstände näher zu untersuchen.

Einleitung.

Eine möglichst genaue und umfassende Festlegung von Strukturen einfacherer Moleküle im dampfförmigen Zustand ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse. Es handelt sich dabei in erster Linie um die Frage der Atomabstände, und hier vor allem um die Abweichungen, die zwischen experimentell schon ermittelten Werten und denjenigen, die man mittels der von PAULING und HUGGINS abgeleiteten sogenannten „kovalenten" Radien berechnet, zweifellos bestehen. Es wäre von Bedeutung festzustellen, in welchem Ausmaß diese Unstimmigkeiten von Unsicherheiten bei der Ableitung der betreffenden Radien unabhängig und somit geeignet sind, zur Beurteilung der Feinheiten der in Frage kommenden chemischen Bindungen herangezogen zu werden. Weiter ist die Frage recht interessant, ob zwischen elektroneninterferometrisch und spektroskopisch bestimmten Atomabständen systematische Unterschiede bestehen. Von CHR. FINBAK und dem einen von uns ist kürzlich hervorgehoben worden, daß die Grundschwärzung der Elektronenbeugungsbilder eine Verschiebung der ausgemessenen Maxima nach kleineren, der Minima nach größeren Abbeugungswinkeln bedingt[1]). Man kann sich tatsächlich leicht davon überzeugen, daß die in der Literatur angegebenen, aus Schwärzungsmaxima berechneten Atomabstände im Durchschnitt größer ausfallen als diejenigen, die aus der Lage der Schwärzungsminima

[1]) CHR. FINBAK und O. HASSEL, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 471.

berechnet sind. In der vorliegenden Untersuchung ist dieser Gesichtspunkt bei der Ableitung der Abstandswerte natürlich überall berücksichtigt worden.

Auch die Frage nach den Valenzwinkeln ist außerordentlich wichtig, und eine zuverlässige und genaue Ermittelung des Winkels in den einzelnen Trihalogeniden der fünften Gruppe wäre für die weitere Ausbildung der von L. PAULING[1]) gegebenen theoretischen Gesichtspunkte von großem Interesse. Leider liegen die Verhältnisse in den meisten Fällen nicht allzu günstig, wenn es sich um eine genaue Bestimmung des Winkels handelt, und in einigen Fällen wird die Bestimmung wegen eines allzu großen Unterschiedes in dem Streuungsvermögen der Atome A und X völlig illusorisch.

Arbeitsmethodik und Eichung der Apparatur.

Die Apparatur war im wesentlichen die in unserem Institut schon benutzte. Für hygroskopische feste Stoffe wurde ein neuer Ofen entwickelt, der für eine Glasröhre mit der zu untersuchenden Substanz Platz hatte. Die Röhre hatte nur eine minimale Öffnung, und es wurde gleich nach ihrem Einbringen in den Ofen evakuiert. Flüssige Stoffe befinden sich in einem außerhalb der eigentlichen Apparatur befindlichen Glasrohr, welches mittels eines Kühlbades auf passende Temperatur gehalten werden kann.

Die Werte s $(=4\pi \sin \vartheta/\lambda)$ wurden mittels der Formel

$$s = ad + bd^2$$

berechnet, in der d den Durchmesser des Interferenzringes bedeutet und a und b Konstanten sind, die von den Abmessungen der Apparatur und von der Wellenlänge abhängig sind und durch Ausmessung von Goldfolienaufnahmen bestimmt wurden.

Außer der Eichung mittels Goldfolienaufnahmen wurde auch eine solche mittels Aufnahmen von CCl_4-Dampf und CBr_4-Dampf durchgeführt. Die Resultate finden sich in den Tabellen 1 und 2. Man erkennt, daß in beiden Fällen die aus den Maxima allein berechneten Abstände $C-$Halogen höhere Werte ergeben als die aus den Minima berechneten. Im Falle des Chlorids würde eine einfache Mittelwertsbildung (wenn der erste Wert unberücksichtigt bleibt) den Abstand 1·77 Å liefern, während eine graphische Extrapolation der aus Maxima und der aus Minima erhaltenen Werte in Abhängigkeit von s auf

[1]) L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1367.

$s = \infty$ den Wert 1·76 ergibt. Im Falle des CBr_4 (vgl. Tabelle 2) sind die entsprechenden Werte 1·93 und 1·93 Å, d. h. der einfache Mittelwert fällt mit dem extrapolierten Wert zusammen, obwohl auch hier die aus den Maxima berechneten r-Werte deutlich größer sind als die aus den Minima berechneten. Wir möchten hervorheben, daß dieses Resultat für CBr_4 vollständig mit demjenigen übereinstimmt, das von CHR. FINBAK und O. HASSEL[1]) völlig unabhängig hiervon erhalten wurde (1·927 als Mittelwert gegen früher 1·926).

Um im Falle der untersuchten Pyramidenmoleküle die Kurve aufzusuchen, die das Aussehen der Diagramme am besten wiedergab, wurde in den meisten Fällen folgendermaßen vorgegangen: Die Bedingung dafür, daß ein einzelnes Glied in der Intensitätsformel ein Maximum oder Minimum aufweist, lautet: $\cos(r_{ij}s) - \sin(r_{ij}s)/r_{ij}s = 0$, woraus mit sehr guter Annäherung erhalten wird[2]):

$$r_{ij} \cdot s_n = (2n+1)\pi/2 .$$

Auf Grund dieser Gleichung wurden Skalen konstruiert, indem die zu den Maxima bzw. Minima gehörigen s_n-Werte für verschiedene Abstände r_{ij} graphisch aufgetragen wurden in Einheiten $1/r$ (r ist hier einer der Abstände innerhalb des Moleküls). Die Abstände r_{ij} wurden nun so gewählt, daß sich die Extremwerte der verschiedenen Glieder der Intensitätskurve dem vorliegenden Diagramme entsprechend gegenseitig schwächen oder verstärken. Die hierdurch gewonnene „theoretische" Kurve wurde aufgezeichnet. Sollte diese Kurve verbessert werden, so geschah dies mittels der eben erwähnten Skalen, aus denen leicht zu ersehen war, wie die r_{ij}-Werte abgeändert werden mußten, um die erwünschte Änderung der Kurve hervorzubringen. Die Lage der Maxima und Minima der besten theoretischen Kurve wurde mittels des BAUERschen Approximationsverfahrens ermittelt. Hieraus konnten die entsprechenden r-Werte aus den gemessenen s-Werten der Platten ermittelt werden.

GeJ_4 und SnJ_4.

Diese beiden Substanzen sind früher von J. A. HVEDING und L. C. STRÖMME[3]) auf unsere Anregung untersucht worden. Sie fanden folgende Atomabstände: $Ge-J = 2·47$ Å, $Sn-J = 2·65$ Å. Beide Mole-

[1]) CHR. FINBAK und O. HASSEL, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 301. [2]) CHR. FINBAK, Avh. Norske Vidensk.-Akad. Oslo, mat.-nat. Kl. **1937**, Nr. 13. [3]) J. A. HVEDING und L. C. STRÖMME, Tidsskr. Kjemi og Bergvesen **17** (1937) Nr. 6.

küle sind zweifellos tetraedrisch gebaut. Die Auswertung der neuen Aufnahmen (vgl. Tabelle 3 bzw. 4) liefert im ersten Falle bei einfacher Mittelwertbildung den Wert $r_{Ge-J} = 2\text{·}48$ Å, während durch graphische Extrapolation der beiden r-Kurven 2·49 Å erhalten wird. Im Falle des SnJ_4 erhält man durch einfache Mittelwertbildung $r_{Sn-J} = 2\text{·}64$ Å; die Extrapolation liefert 2·65 Å. Zur Erklärung des hohen r-Wertes des Maximums (2) ist auch die besondere Form der theoretischen Kurve (Fig. 1) in Betracht zu ziehen.

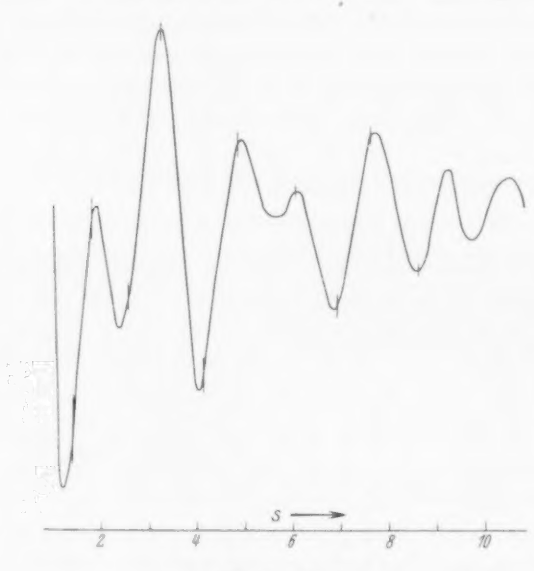


Fig. 1. SnJ_4.

$AsBr_3$, AsJ_3, $SbBr_3$ und SbJ_3.

Auf Platten des $AsBr_3$ konnten sechs Maxima vermessen werden; davon war das eine ((4) der Tabelle 5) nur eben noch erkennbar. Aus diesem Grunde hatte die Vermessung der Minima (3) und (5) keinen Zweck. Nach dem Maximum (8) folgt eine Stufe (Maximum?), auf Grund deren die Vermessung des Minimums (9) sehr unsicher wird. Die beste „theoretische Kurve" (Fig. 2) wird mit dem Verhältnis $r_{Br-Br}/r_{As-Br} = 1\text{·}55$ erhalten, was einem Winkel $Br-As-Br$ von 101° 30′ entspricht. Der Abstand $As-Br$ (r_{As-Br}) wird (indem hier wie überall sonst die in der Tabelle eingeklammerten r-Werte bei der Mittelwertsbildung unberücksichtigt bleiben) 2·31 Å ($r_{Br-Br} = 3\text{·}59$ Å) erhalten.

Von AsJ_3 (vgl. Tabelle 6) wurden sechs Platten ausgewertet, auf denen sieben Maxima vermessen werden konnten. Das Maximum (6) ist sehr schwach, aber doch kräftiger als das entsprechende Maximum (4) des $AsBr_3$. Auch die Maxima (12) und (14) sind sehr schwach, (14) wohl das stärkere der beiden. Die beste Kurve wird unter der Annahme $r_{J-J}/r_{As-J} = 1{\cdot}56$ erhalten, d. h. mit einem Valenzwinkel $J - As - J = 102° 30'$. Als Mittelwert folgt für den Abstand $As - J$ $r_{As-J} = 2{\cdot}51$ Å ($r_{J-J} = 3{\cdot}92$ Å).

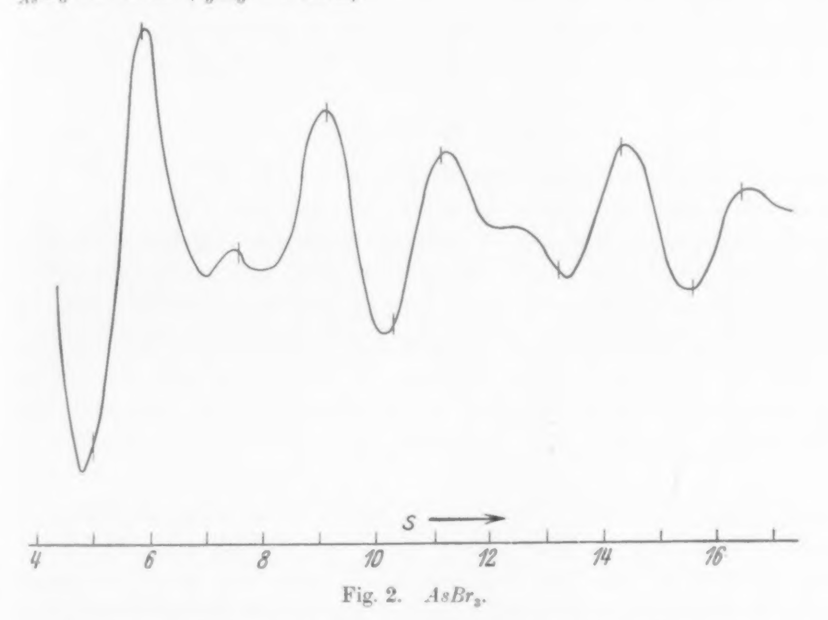


Fig. 2. $AsBr_3$.

Die $SbBr_3$-Platten (vgl. Tabelle 7) ließen fünf Maxima erkennen. Vor dem Maximum (4) und dem Maximum (8) sind die Minima breit, und der Kontrast beim Übergang in das Maximum ist wenig ausgeprägt. Die Ausmessung dieser beiden Minima hat aus diesem Grunde wahrscheinlich etwas zu große s-Werte ergeben, und die Festlegung des Maximums (8) ist zweifelhaft. Der sehr charakteristische Verlauf der Intensitäten erleichtert jedoch die Auffindung der besten theoretischen Kurve (Fig. 3). Es folgt für das Verhältnis r_{Br-Br}/r_{Sb-Br} der Wert $1{\cdot}51$ mit einem Valenzwinkel $Br - Sb - Br$ von 98°. Der Mittelwert für r_{Sb-Br} wird $2{\cdot}47$ Å ($r_{Br-Br} = 3{\cdot}73$ Å). Wird das Maximum (4) auch unberücksichtigt gelassen, erniedrigt sich r_{Sb-Br} auf $2{\cdot}46$ Å.

Platten des SbJ_3 zeigten sieben Maxima (vgl. Tabelle 8). Davon läßt sich das Maximum (6) kaum ausmessen, das Maximum (12) ist sehr breit, und dasselbe gilt für das Minimum (11). Die beste theoretische Kurve wurde mit $r_{J-J}/r_{Sb-J} = 1{\cdot}52$ erhalten, d. h. mit $J - Sb - J = 99°$. Es folgt als Mittel der nicht eingeklammerten r-Werte $r_{Sb-J} = 2{\cdot}70$ Å ($r_{J-J} = 4{\cdot}10$ Å).

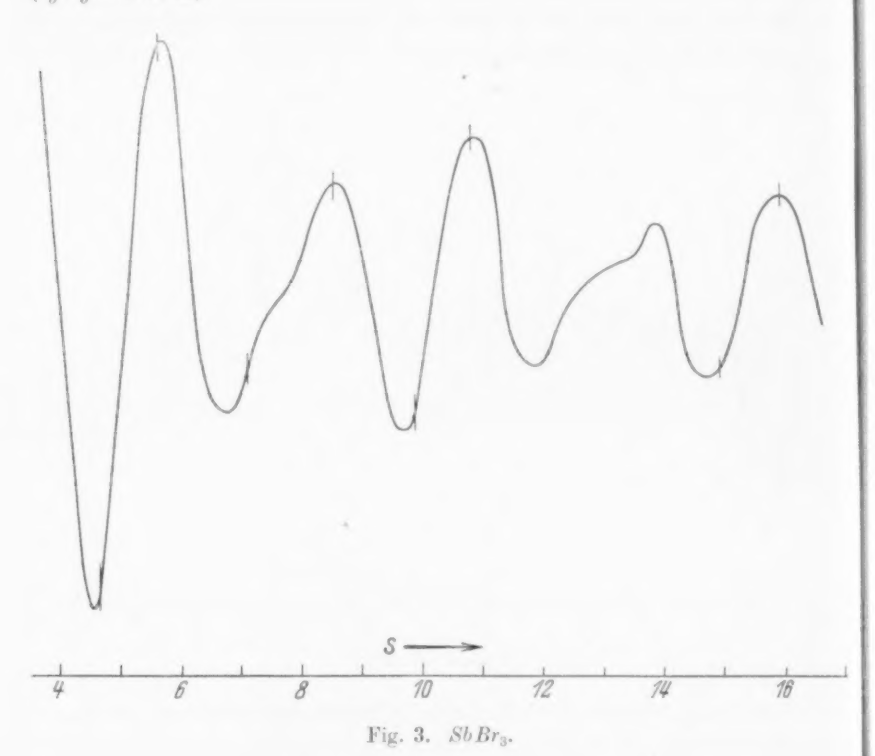


Fig. 3. $SbBr_3$.

Die Wismutverbindungen.

Wir haben noch von Wismut-Tribromid und -Trijodid Diagramme aufgenommen und im ersten Fall in mehreren Versuchen einander völlig entsprechende Platten erhalten, deren Auswertung uns bisher jedoch nicht gelungen ist. Im Falle des BiJ_3 sind die experimentellen Ergebnisse nicht eindeutig; es wurden bei wiederholten Versuchen Platten erhalten, die untereinander recht große Unterschiede aufwiesen. Zweifellos ist, jedenfalls in einigen Fällen, Spaltung der Moleküle eingetreten. Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

PJ_3

Die Aufnahmen des PJ_3 (vgl. die Tabelle 9) zeigten sechs Maxima, wovon das letzte jedoch nur weniger sicher vermessen werden konnte. Es ist klar, daß in diesem Falle eine Bestimmung des Valenzwinkels recht unsicher wird. In der Tabelle 9 sind die $r_{P-J} \cdot s$-Werte sowohl für den Winkel 100° wie für 105° angegeben. Die entsprechenden r_{P-J}-Mittelwerte sind 2·46 bzw. 2·38 Å. Die dazu gehörigen r_{J-J}-Werte unterscheiden sich nur unwesentlich (3·77 bzw. 3·78 Å). Es heißt dies, daß der von H. Braekken[1]) aus Röntgenuntersuchungen der Kristalle abgeleitete Wert von 3·7 Å recht genau sein muß.

Zusammenfassung.

Wir haben die uns bekannten Atomabstände in den Halogeniden AX_4 und AX_3 in der Tabelle 10 zusammengestellt, indem die nach den Pauling-Hugginsschen Radien berechneten Abstände gleichzeitig angegeben sind. Die durch unsere Untersuchungen neu hinzukommenden Abstandswerte ändern nichts Wesentliches an dem Bilde, das auf Grund der schon 1936 bekannten Abstandswerte entworfen werden konnte[2]). Auffallend groß ist der Unterschied zwischen Radiensumme und Abstandswert im Falle der Siliciumverbindungen. Bestimmung des $SiBr_4$ und des SiJ_4 sind deshalb vorgesehen worden.

Was die interessante Frage des Valenzwinkels in den Pyramidenmolekülen AX_3 betrifft, so scheint es recht sicher zu sein, daß von den entsprechenden *As*- und *Sb*-Halogeniden die *As*-Verbindung den größten Winkel aufweist. Es erscheint auch wahrscheinlich, daß bei demselben Element der Winkel mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens vergrößert wird.

[1]) H. Braekken, Kongl. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **5** (1933) Nr. 52. Chem. Zbl. **1934** (I), 3536. [2]) L. O. Brockway und H. O. Jenkins, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 2036.

Tabelle 1. CCl_4.

Max.	Min.	s (gem.)	$r_{C-Cl}\,s$ (ber.)	r_{C-Cl}
	1	(3·891)	6·540	(1·681)
2		4·741	8·515	1·796
	3	6·101	10·604	1·738
4		7·020	12·608	1·796
	5	8·302	14·460	1·742
6		9·057	16·206	1·789
	7	10·368	18·130	1·749
8		11·260	20·205	1·794
	9	12·631	22·246	1·761
10		13·517	24·100	1·783
	11	14·752	25·852	1·752
12		15·649	27·754	1·774

r_{C-Cl} im Mittel = **1·77 Å**

Tabelle 2. CBr_4.

Max.	Min.	s (gem.)	$r_{C-Br}\,s$ (ber.)	r_{C-Br}
	1	(1·736)	2·828	(1·629)
2		2·494	4·748	1·904
	3	3·582	6·721	1·876
4		4·385	8·563	1·953
	5	5·641	10·572	1·874
6		6·405	12·545	1·959
	7	7·498	14·427	1·924
8		8·307	16·273	1·959
	9	9·445	18·197	1·927
10		10·346	20·189	1·951
	11	11·491	22·175	1·930
12		12·381	24·010	1·939
	13	13·513	25·909	1·917
14		14·364	27·818	1·937

r_{C-Br} im Mittel = **1·93 Å**

Tabelle 3. GeJ_4.

Max.	Min.	s (gem.)	$r_{Ge-J}\,s$ (ber.)	r_{Ge-J}
	1	(1·394)	3·020	(2·166)
2		(1·916)	4·805	(2·508)
	3	(2·710)	6·432	(2·373)
4		3·404	8·449	2·482
	5	4·389	10·616	2·419
6		4·998	12·722	2·545
	7	5·969	14·534	2·435
8		6·483	16·107	2·484
	9	7·370	18·068	2·452
10		8·018	20·219	2·522
	11	9·128	22·340	2·447
12		9·713	24·186	2·490
	13	10·532	25·760	2·446
14		10·983	27·670	2·519
	15	11·942	29·808	2·496
16		12·730	31·941	2·509

r_{Ge-J} im Mittel = **2·48 Å**

Tabelle 4. SnJ_4.

Max.	Min.	s (gem.)	$r_{Sn-J}\,s$ (ber.)	r_{Sn-J}
	1	(1·389)	3·171	(2·283)
2		(1·775)	4·872	(2·745)
	3	(2·554)	6·261	(2·451)
4		3·188	8·384	2·630
	5	4·137	10·644	2·573
6		4·789	12·860	2·685
	7			
8		5·991	15·933	2·659
	9	6·916	17·982	2·600
10		7·553	20·234	2·679
	11	8·569	22·462	2·621

r_{Sn-J} im Mittel = **2·64** Å

Tabelle 5. $AsBr_3$.

Max.	Min.	s (gem.)	$r_{As-Br}\,s$ (ber.)	r_{As-Br}
	1	4·999	11·032	(2·207)
2		5·805	13·491	2·324
	3			
4		(7·540)	17·123	(2·270)
	5			
6		9·097	20·927	2·300
	7	10·286	23·377	2·273
8		11·100	25·822	2·326
	9	(13·189)	30·814	(2·336)
10		14·164	33·252	2·348
	11	15·583	35·700	2·291
12		16·366	38·132	2·330

r_{As-Br} im Mittel = **2·31** Å; $\sphericalangle\, Br - As - Br$ = **101° 30′**

Tabelle 6. AsJ_3.

Max.	Min.	s (gem.)	$r_{As-J}\,s$ (ber.)	r_{As-J}
2		(3·654)	8·667	(2·372)
	3	(4·522)	10·672	(2·360)
4		5·300	13·330	2·515
	5			
6		6·668	16·943	2·541
	7	7·537	18·714	2·483
8		8·266	20·690	2·503
	9	9·357	23·243	2·484
10		10·137	25·535	2·519
	11			
12				
	13	(12·202)	30·847	(2·528)
14		(12·850)	33·140	(2·579)

r_{As-J} im Mittel = **2·51** Å; $\sphericalangle\, J - As - J$ = 102° 30′

Tabelle 7. $SbBr_3$.

Max.	Min.	s (gem.)	$r_{Sb-Br}\, s$ (ber.)	r_{Sb-Br}
	1	(4·659)	11·158	(2·395)
2		(5·514)	13·774	(2·498)
	3	(7·151)	17·889	(2·362)
4		8·405	21·063	2·506
	5	9·779	23·724	2·426
6		10·656	26·331	2·471
	7	(12·209)	28·813	(2·360)
8		(13·277)		
	9	14·736	36·251	2·460
10		15·682	38·829	2·476

r_{Sb-Br} im Mittel = **2·47** Å; $\sphericalangle Br-Sb-Br =$ **98**°

Tabelle 8. SbJ_3.

Max.	Min.	s (gem.)	$r_{Sb-J}\, s$ (ber.)	r_{Sb-J}
2		(3·279)	8·650	(2·638)
	3	(4·317)	11·165	(2·586)
4		5·018	13·659	2·722
	5			
6				
	7			
8		7·797	21·123	2·709
	9	8·897	23·661	2·659
10		9·541	26·146	2·740
	11			
12		(11·938)	33·652	(2·819)
	13	13·421	36·145	2·693
14		14·367	38·619	2·688

r_{Sb-J} im Mittel = **2·70** Å; $\sphericalangle J-Sb-J =$ **99**°

Tabelle 9. PJ_3.

Max.	Min.	s (gem.)	$r_{P-J}\, s$ (ber.) $\sphericalangle J-P-J = 100°$	r_{P-J}	$r_{P-J}\, s$ (ber.) $\sphericalangle J-P-J = 105°$	r_{P-J}
	1	(3·054)	7·15	2·34	6·74	(2·21)
2		3·615	9·00	2·49	8·77	2·43
	3	4·657	11·22	2·41	10·83	2·33
4		5·320	13·40	2·52	13·02	2·45
	5	6·382	15·59	2·44	14·98	2·35
6		6·972	17·49	2·51	16·70	2·40
	7	7·956	19·31	2·43	18·62	2·34
8		8·613	21·35	2·48	20·71	2·40
	9	9·684	23·56	2·43	22·89	2·36
10		10·325	25·79	2·50	24·90	2·41
	11	11·595	27·88	2·40	26·75	2·31
12		12·270	29·72	(2·42)	28·50	(2·32)

$\sphericalangle J-P-J = 100°$; $r_{P-J} = 2·46$ Å, $r_{J-J} = 3·77$ Å

$\sphericalangle J-P-J = 105°$; $r_{P-J} = 2·38$ Å, $r_{J-J} = 3·78$ Å.

Tabelle 10. Gefundene (gef.) und aus den PAULING-HUGGINSschen Radien berechnete (ber.) Atomabstände in den Halogeniden AX_4 und AX_3. Die Verkürzung (Verk.) der gefundenen Abstände gegenüber den berechneten ist in Prozent angegeben.

		P	*As*	*Sb*	*C*	*Si*
F	gef.	1·52	1·72		1·36	1·54
	ber.	1·74	1·85	2·05	1·41	1·81
	Verk.	12·6%	7·0%		3·7%	14·9%
Cl	gef.	2·00	2·16		1·76	2·00
	ber.	2·09	2·20	2·40	1·76	2·16
	Verk.	4·3%	2·8%		0	7·4%
Br	gef.		2·31	2·47	1·93	
	ber.	2·24	2·35	2·55	1·91	2·31
	Verk.		1·7%	3·1%	– 1%	
J	gef.		2·51	2·70	2·12	
	ber.	2·43	2·54	2·74	2·10	2·50
	Verk.		1·2%	1·5%	– 1%	

		Ge	*Sn*
Cl	gef.	2·08	2·30
	ber.	2·21	2·39
	Verk.	5·9%	3·8%
J	gef.	2·48	2·65
	ber.	2·55	2·73
	Verk.	2·7%	3·3%

Oslo, Chemisches Institut der Universität, Physikalisch-chemische Abteilung.

Juli 1938.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 38. 1200.